This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

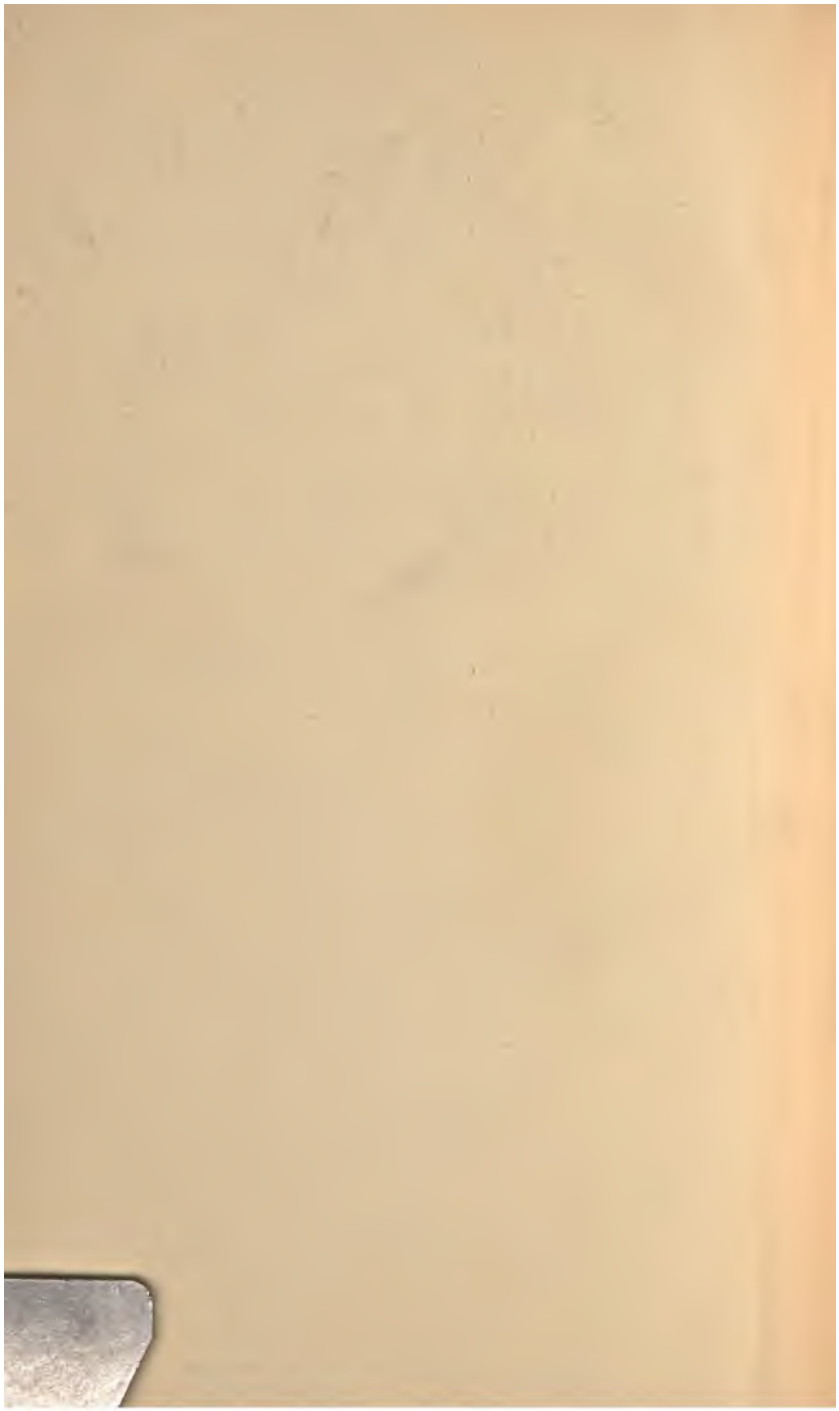
+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06274239 4



PAA
Annals

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1872.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT ET WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XXVI.

PARIS,

LIBRAIRIE DE G. MASSON,

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,

QUAI DES AUGUSTINS, 55.

1872

11510

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE

SUR

LE DÉDOUBLEMENT DE L'OXYDE DE CARBONE

SOUS L'ACTION COMBINÉE

DU FER MÉTALLIQUE ET DES OXYDES DE CE MÉTAL(1);

PAR M. L. GRUNER,

Professeur de Métallurgie à l'École des Mines.

§ I. — *Introduction.*

On sait, depuis longtemps, que l'oxyde de carbone réduit, à la chaleur rouge, un certain nombre d'oxydes métalliques, et parmi eux l'oxyde de fer, du moins lorsque l'acide carbonique ainsi produit est sans cesse ramené à l'état d'oxyde par un excès de carbone.

On sait, d'autre part, qu'à cette température élevée le fer métallique peut être carburé et transformé en acier par ce même oxyde. Cette dernière réaction fut d'abord constatée, en 1851, par M. le Dr K. Stammer (2), et depuis

(1) Mémoire présenté à l'Académie des Sciences en juillet 1871. — A la suite d'un Rapport favorable de MM. Boussingault, Balard, Fremy et H. Sainte-Claire Deville, l'Académie en a autorisé l'insertion dans le *Recueil des Savants étrangers*.

(2) *Ann. de Pogg.*, t. LXXXII, p. 136. Les expériences du docteur Stammer furent d'ailleurs vérifiées par M. Caron. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIX, p. 333.)

lors étudiée avec beaucoup de soin par M. Margueritte (1); mais ces deux savants, le dernier surtout, ont opéré au *rouge,* tandis qu'à divers égards l'oxyde de carbone agit d'une façon différente, sur le fer et ses oxydes, aux températures comprises entre 300 et 400 degrés centigrades. Les phénomènes qui se manifestent, à cette température relativement basse, viennent d'être signalés, il y a peu de temps, par l'un des principaux maîtres de forges anglais, M. Lowthian Bell, propriétaire de la belle usine à fer de Clarence-Works, près de Middlesborough, dans le Cleveland. Cet habile métallurgiste a rendu compte de ses premières expériences dans le *Journal de la Société chimique de Londres* (mois de juin 1869); puis, quelques mois plus tard, dans la session de l'Association britannique pour l'avancement de la science tenue à Exeter au mois d'août de la même année; enfin, en octobre, dans un Mémoire spécial sur la théorie des hauts fourneaux, intitulé : *On the development and appropriation of heat in iron blast-furnaces.*

Les curieux faits cités par M. Bell excitèrent au plus haut degré mon intérêt; aussi, dès que j'en eus connaissance (en mai 1870), j'entrepris, dans mon laboratoire, une série d'expériences, en vue de vérifier les réactions annoncées et pour les étudier d'une façon approfondie. Ces essais m'occupèrent une partie de l'année passée et n'ont été interrompus que par les graves événements des derniers mois. Cette circonstance m'a empêché de résoudre complétement certains points délicats qui se rattachent aux phénomènes en question. Je compte les reprendre aujourd'hui, mais je crois devoir néanmoins, en attendant, publier les résultats auxquels j'ai été conduit. Ils confirment, en grande partie, les faits annoncés; et si, au point de vue théorique, il y a désaccord, il se pourrait que

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. VI, p. 55; 1865.

M. Bell, qui a sans doute continué aussi ses recherches depuis notre isolement, soit parvenu, de son côté, à des appréciations un peu différentes de celles qu'il a publiées d'abord (1). Quoi qu'il en soit, voici les faits cités par M. Bell, dans les trois Mémoires ci-dessus mentionnés, et les explications théoriques qu'il en donne.

§ II. — *Résumé des expériences de M. L. Bell.*

M. Bell a soumis des fragments de minerai de fer au courant gazeux des hauts fourneaux, à la sortie même de ces appareils, lorsque la température des gaz se trouvait comprise entre les points de fusion du plomb et du zinc (334 à 417 degrés centigrades). Dans ces conditions, au bout de quelques heures, le minerai est non-seulement en partie réduit, mais encore couvert d'une proportion notable de carbone floconneux, qui ressemble de tous points au noir de fumée. M. Bell admit d'abord la formation d'un véritable carbure de fer, et la nécessité, pour le dépôt du carbone, de la présence du fer métallique. Voici la réaction d'abord admise :

$$2\,Fe^2O^3 + 8\,CO = 7\,CO^2 + Fe^4C.$$

Mais M. Bell abandonna cette explication lorsqu'il eut constaté que le carbonate *naturel* du Cleveland se couvre, dans les mêmes circonstances, d'une proportion plus forte de carbone que ce minerai préalablement calciné, dont la réduction est pourtant plus facile.

Dans son dernier Mémoire, M. Bell admet, d'après de nouvelles expériences, dont il ne donne pas le détail, que le dépôt de carbone *précède* la réduction complète de l'oxyde de fer; que le *fer métallique* ne serait pas *indis-*

(1) M. Bell a fait paraître, en effet, de nouvelles expériences dans les derniers numéros du journal publié par l'*Iron and Steel Institute*, mais ses conclusions restent les mêmes.

pensable pour provoquer ce dépôt, et que le carbone se déposerait dès que le minerai de fer se trouve ramené à l'état d'oxyde magnétique. Il mentionne, en outre, ce fait, qu'un fragment de minerai, ainsi exposé aux gaz des hauts fourneaux, se désagrége, se gonfle, tombe en petits morceaux, et se trouve finalement imprégné de carbone dans toutes ses parties, et cela, parfois, dans la proportion de 20 à 25 pour 100, tandis que ce même dépôt n'a pas lieu lorsque la température est poussée jusqu'au rouge blanc.

J'ajouterai que, dans une lettre particulière, en date du 13 juin 1870, M. Bell s'expliquait ainsi sur les faits en question : « L'oxyde de fer se trouverait ramené, par l'oxyde de carbone, à un degré inférieur, tel que Fe^xO^x; puis celui-ci se réoxyderait de nouveau aux dépens de l'oxyde de carbone, en isolant le carbone floconneux. Le fer métallique produirait d'ailleurs le même effet, mais ne serait pas indispensable. »

Voilà les faits et les explications théoriques admis par M. Bell, à la date du 13 juin 1870. Voici maintenant les principales expériences entreprises en vue de l'étude des réactions que je viens de mentionner. Je dis les *principales*, car il serait inutile de les citer toutes.

§ III. — *Premières expériences destinées à étudier l'action d'un mélange d'oxyde de carbone et d'azote.*

J'ai cherché d'abord à me placer dans des conditions aussi rapprochées que possible de celles dans lesquelles avait opéré M. Bell. Je préparai l'oxyde de carbone en faisant passer, par aspiration, de l'air atmosphérique sur du charbon de bois ou du coke, chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Une nacelle de platine ou de porcelaine, placée à la suite, dans un verre de Bohême, sur un appareil à gaz, recevait le minerai de fer. Pour fixer

la température d'une façon approximative, lors des premières expériences, je mis, dans deux autres nacelles du même tube de verre, quelques grammes de plomb et de zinc. On réglait la flamme de l'appareil à gaz de façon à maintenir le premier métal entièrement fondu, le second simplement ramolli. Au bout de peu de temps, je pus du reste, sans inconvénients supprimer les témoins; j'étais arrivé à maintenir constamment la température du tube de verre aux environs de 300 à 400 degrés centigrades. En tout cas, le tube n'apparaissait jamais rouge sombre, même dans l'obscurité.

Le minerai de fer se trouvait ainsi soumis à un courant gazeux semblable à celui des hauts fourneaux, c'est-à-dire surtout formé d'azote et d'oxyde de carbone, mêlés à de faibles proportions d'acide carbonique et d'hydrogène plus ou moins carburé; ce dernier gaz pouvait provenir soit du charbon même, soit de la vapeur d'eau contenue dans l'air aspiré.

L'appareil se terminait par l'aspirateur proprement dit, qui faisait passer sur le minerai 1 litre de gaz par dix à douze minutes, lors des premières expériences, et par vingt à trente dans les dernières. Plus tard, je plaçai entre le tube de porcelaine et le tube de verre deux tubes en U, contenant l'un du chlorure de calcium, l'autre de la potasse caustique, afin de retenir l'humidité et l'acide carbonique du mélange gazeux; puis, à la suite du tube droit de verre, contenant le minerai, un ou deux autres tubes en U, remplis de potasse caustique et convenablement tarés, pour pouvoir doser l'acide carbonique provenant de la réaction de l'oxyde de carbone. Entre ce tube et l'aspirateur j'intercalai d'ailleurs un flacon tubulé droit, rempli de chlorure de calcium, pour éviter l'absorption de la vapeur de l'aspirateur par le tube taré à potasse caustique.

§ IV. — *Réduction du minerai oolithique de Mazenay.*

J'opérai d'abord sur du minerai oolithique calciné de Mazenay (Creuzot), appartenant à la même formation géologique que le minerai du Cleveland, dont s'est surtout occupé M. Bell. La nacelle reçut $5^{gr},065$ de minerai calciné en morceaux; on l'exposa pendant deux heures au courant gazeux. Les fragments devinrent noirs et friables; leur volume s'accrut beaucoup. Le poids fut ramené à $5^{gr},052$; mais, à cause de la gangue calcaire, ce chiffre, comparé au poids primitif, ne permet aucune conclusion, ni sur le degré de la réduction, ni sur le poids du carbone déposé; et cela, même si j'avais dosé l'acide carbonique formé. Pour étudier les réactions qui déterminent le dépôt du carbone, il fallait opérer, sinon sur de l'oxyde de fer tout à fait pur, au moins sur du minerai riche, à gangue inerte de quartz ou de silicate d'alumine.

Dans cette première expérience, le minerai n'était d'ailleurs que faiblement réduit; et tout ce que l'on pouvait en conclure, c'est que l'oxyde de carbone, à cette température peu élevée, non-seulement réduit partiellement le minerai, mais encore lui abandonne du carbone pulvérulent, qui semble en pénétrer toutes les parties. Restait maintenant à examiner la nature de ce dépôt charbonneux et toutes les conditions de sa formation.

§ V. — *Réduction du minerai pur de Rothau.*

J'ai choisi, comme minerai pur, le fer oligiste fibreux de Rothau (Vosges). Après calcination, qui lui fait perdre 1,5 pour 100 de son poids en eau, ce minerai (je veux dire les échantillons sur lesquels j'ai opéré) ne retient, comme seule matière étrangère, que $0^{gr},0065$ d'argile blanche sur

1 gramme de matière calcinée. C'est donc bien du peroxyde de fer presque pur.

On a placé dans la nacelle six aiguilles effilées de ce minerai, pesant ensemble $8^{gr},251$. Le gaz traversait le tube à la vitesse de 6 à 7 litres par heure. Après la première heure, le minerai est devenu gris terne, mais sans être encore notablement modifié. Après la deuxième heure, les aiguilles commencèrent à se fissurer du côté d'où vient le gaz. Après quatre heures et demie, les premiers fragments ont considérablement grossi ; ils remplissent presque entièrement la section du tube de verre et se trouvent, par le fait de ce singulier foisonnement, transformés en une masse pulvérulente noire, sans consistance. On arrête alors l'opération : le minerai pèse $8^{gr},612$, soit $0^{gr},361$ d'accroissement de poids, malgré la réduction partielle du minerai. D'autre part, le tube en U placé à la suite du tube à minerai pesait :

	gr
Après l'opération.	125,882
Avant.....	123,407
D'où acide carbonique retenu.	2,475

Si cet acide provenait uniquement de la réduction du minerai, l'oxygène enlevé serait les $\frac{4}{11}$ de $2^{gr},475$, soit $0^{gr},900$. Au lieu de cela, nous trouvons un accroissement de poids de $0^{gr},361$, dû à la matière noire dont je viens de parler. Constatons d'ailleurs que la réduction du minerai est encore fort incomplète.

Les $0^{gr},900$ d'oxygène que l'on peut supposer enlevés par l'oxyde de carbone sont loin de correspondre à l'oxygène total de $8^{gr},251$ du minerai primitif. Celui-ci, en effet, est formé de :

	gr		gr
Argile.....	0,0536		
Peroxyde de fer pur....	8,1974	Fe =	5,7382
		O =	2,4592
	8,2510		8,1974

En sorte que, même dans cette hypothèse, le minerai aurait perdu le tiers seulement de son oxygène. Mais cette réduction incomplète résulte surtout de l'essai direct du minerai. J'ai retiré de la masse pulvérulente noire l'une des aiguilles les moins altérées, la dernière frappée par le courant gazeux. On l'a attaquée à froid par l'acide chlorhydrique faible : $1^{gr},306$ ont laissé un noyau intact de minerai rouge pesant $1^{gr},135$, tandis que la partie dissoute précipitait en noir par la potasse caustique, preuve que le sel de fer renferme surtout de l'oxyde magnétique.

On peut, en tout cas, conclure de là que la réduction par l'oxyde de carbone se fait de proche en proche à partir de la surface, et qu'il en résulte, *à l'origine,* principalement de l'oxyde magnétique. Plus tard, cependant, il se forme aussi des parcelles moins oxydées et même du fer métallique, car il se dégage un peu d'hydrogène lorsqu'on attaque la matière par l'acide chlorhydrique. Mais je reviendrai sur cette question du degré de réduction de l'oxyde de fer; pour le moment, il suffit de constater que le dépôt *noir* se forme *avant* la réduction *totale* du minerai.

§ VI. — *Nature et poids du dépôt noir.*

Mais quelle est la nature de ce dépôt? Est-ce du carbone *pur?* Serait-ce une sorte de *paracyanogène,* dans la formation duquel interviendrait l'azote du courant gazeux, ou bien un véritable *carbure de fer?*

J'ai d'abord constaté directement l'absence de l'azote; et d'ailleurs, ce qui est plus probant, ce même dépôt se forme tout aussi facilement, comme je le montrerai bientôt, par l'oxyde de carbone pur que par ce gaz mêlé d'azote.

En second lieu, la substance noire est sensible au barreau aimanté; on peut l'enlever complétement, jusqu'à la dernière parcelle, à l'aide d'un *fort* barreau aimanté. On

ne peut donc isoler par ce moyen le carbone du fer; c'est un véritable *composé chimique,* où le carbone, comme je le montrerai, prédomine de beaucoup sur le fer. Enfin je dirai également, dès maintenant, qu'il est aisé de constater, soit par combustion directe, soit par voie humide, que le dépôt noir ne renferme en réalité pas autre chose que du *carbone* et du *fer,* ce dernier en partie réduit, en partie oxydé.

Mais ce carbone, comment se produit-il? On ne peut le dériver que de l'oxyde de carbone, et cet oxyde, quelle que soit la cause réelle de sa décomposition, ne peut évidemment déposer du carbone que s'il se transforme en même temps en acide carbonique. C'est un dédoublement de $2CO$ en $C + CO^2$. S'il en est ainsi, et il me paraît difficile qu'il en puisse être autrement, l'acide carbonique formé et recueilli dans l'expérience précédente aurait une *double* origine : une partie proviendrait de la *réduction* du minerai, l'autre résulterait du *dédoublement* supposé de l'oxyde de carbone. En admettant cela, et partant des données fournies par l'expérience même, il est facile de calculer le carbone déposé et l'oxygène enlevé.

Soient :

m le poids du minerai primitif calciné;
n celui du minerai réduit, mêlé de carbone;
p le poids de l'acide carbonique recueilli;
x l'oxygène enlevé au minerai;
y le carbone déposé.

On aura, d'une part,

$$m + y = n + x,$$

et, d'autre part,

$$\frac{11}{4}x + \frac{11}{3}y = p,$$

puisque $\frac{11}{4}x$ et $\frac{11}{3}y$ représentent les quantités d'acide car-

bonique qui correspondent à l'oxygène x du minerai et au carbone y provenant du dédoublement de l'oxyde de carbone.

Or de ces deux équations l'on tire

$$y = \frac{12p + 33(n-m)}{77}$$

et

$$x = \frac{12p - 44(n-m)}{77}.$$

La valeur de x se déduit d'ailleurs aussi directement de celle de y, puisque la première équation donne

$$x = y - (n-m).$$

Appliquons ces formules à l'expérience précédente.

On a

$$n - m = 0^{gr},361,$$
$$p = 2,475,$$

ce qui donne

$$y = 0^{gr},5404,$$
$$x = 0,5404 - 0,3610 - 0,1794.$$

Ainsi, dans cette expérience, on aurait $0^{gr},5404$ de carbone déposé, contre $0^{gr},1794$ d'oxygène enlevé au minerai par voie de réduction.

§ VII. — *Le dépôt de carbone semble se produire uniquement sous l'influence de l'oxyde de fer plus ou moins réduit.*

Reste la question de la cause réelle de la décomposition de l'oxyde de carbone. Quoique le dédoublement de ce gaz, par la simple influence de la faible température de 300 à

400 degrés, devait paraître fort peu probable, j'ai tenu cependant à m'en assurer directement. Dans l'appareil dont j'ai parlé, j'ai substitué au minerai de fer, successivement, du quartz blanc et de l'éponge de platine. J'ai fait passer pendant plusieurs heures de l'oxyde de carbone sur ces matières sans pouvoir provoquer ni dépôt de carbone ni formation d'acide carbonique. Jamais d'ailleurs, dans aucune des nombreuses expériences faites sur l'oxyde de fer, le carbone ne s'est déposé, en dehors du minerai proprement dit, directement sur la nacelle, ni sur le verre du tube. Par contre, nous verrons bientôt que le fer métallique agit, dans certaines circonstances, à peu près de la même façon que l'oxyde de fer.

§ VIII. — *Tous les minerais de fer exercent la même action.*

Tous les minerais de fer décomposent l'oxyde de carbone de la même façon que l'oolithe marneuse de Mazenay et le fer oligiste rouge de Rothau. On a traité successivement le minerai oxydé rouge compacte de Pierre-Morte, près de Bességes (Gard), provenant de l'oxfordien; le fer oxydulé de Dannemora, le fer oligiste mêlé de fer oxydulé de la mine de Mokta-el-Hadid (Algérie); le fer spathique d'Allevard, etc. Tous sont partiellement réduits et provoquent un abondant dépôt de carbone pulvérulent.

Je citerai en particulier les résultats obtenus avec le minerai calciné de Pierre-Morte, qui est du fer oxydé rouge presque pur, sauf de faibles traces de calcaire et d'argile.

On a soumis, pendant trois heures, $9^{gr},840$ de ce minerai calciné au courant gazeux sec, provenant de l'action de l'air sur le charbon calciné. Le minerai s'est gonflé et s'est transformé en une poudre noire qui remplissait entièrement le tube de verre du côté d'où venait le gaz, tandis

que les fragments les plus éloignés étaient relativement peu altérés.

A la fin de l'opération, le minerai carburé pesait $9^{gr},871$; d'où l'on tire

$$n - m = 0^{gr},031.$$

Le poids de l'acide carbonique recueilli était d'ailleurs

$$p = 2^{gr},569.$$

Avec ces chiffres, la formule précitée donne :

	gr
Pour le carbonate déposé.....	0,4136
Pour l'oxygène enlevé.....	0,3826

J'observerai seulement que ces chiffres ne sont pas rigoureusement exacts, à cause de la petite proportion de chaux que renferme le minerai. Celle-ci retient, à la température où l'on opère, une faible partie de l'acide carbonique produit; mais, en tout cas, on en peut conclure que le minerai de Pierre-Morte se comporte exactement comme celui de Rothau. C'est le seul point que je tenais à constater en ce moment.

§ IX. — *Expériences faites avec de l'oxyde de carbone sans mélange d'azote.*

Après avoir vérifié la réalité des faits annoncés par M. Bell lorsqu'on se sert d'un courant gazeux pareil à ceux qui sortent des hauts fourneaux, il était important de voir si les résultats seraient les mêmes en excluant l'azote. C'est le but des expériences suivantes.

Au lieu de préparer l'oxyde de carbone par l'oxygène de l'air, j'ai eu recours à l'acide carbonique. On s'est servi de l'appareil que représente la *fig.* 1. Le flacon A, rempli de marbre, fournit l'acide carbonique; on le lave dans le flacon à eau pure B, on le sèche sur le chlorure de calcium C, et on le transforme en oxyde de carbone dans le tube de

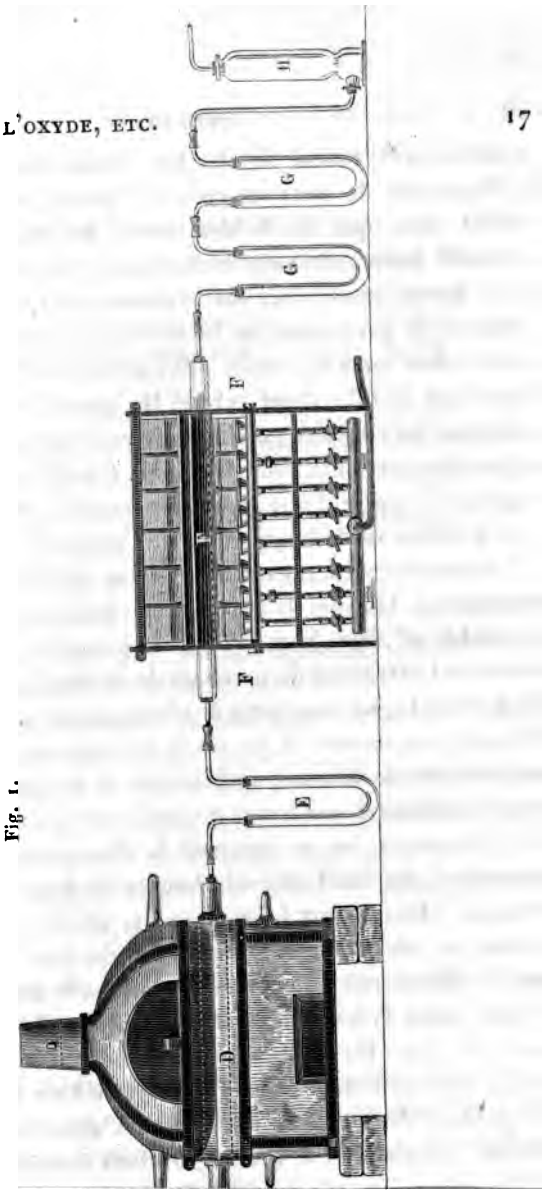


Fig. 1.

porcelaine D, rempli de charbon incandescent. Le tube E à fragments de potasse retient l'acide carbonique non réduit ainsi que les faibles traces de vapeur d'eau que pourrait encore fournir le charbon. L'oxyde de carbone, ainsi épuré, passe alors sur le minerai du tube F. L'acide carbonique provenant de la réaction est recueilli par les deux tubes tarés G; enfin, l'humidité extérieure est retenue par le tube droit tubulé H, rempli de chlorure de calcium. Le courant gazeux était extrêmement lent, pour mieux écarter toute cause d'erreur. L'acide carbonique est réglé à la vitesse d'une bulle par seconde, après avoir balayé pendant deux heures l'air de l'appareil.

Le premier minerai traité est celui de Rothau, ci-dessus mentionné. On met dans la nacelle trois fragments pesant ensemble $2^{gr},622$. Vers la fin de la première heure, on voit sortir de l'extrémité du morceau de minerai, tourné du côté d'où vient le gaz, une sorte de champignon noir qui grossit d'instant en instant. A partir de ce moment, les morceaux augmentent de volume, se fissurent et se couvrent de carbone. Au bout d'une heure quarante-cinq minutes, le premier fragment, où se montrait le champignon, tombe en poussière. Au bout de trois heures le tube de verre est presque obstrué par foisonnement, ou du moins il s'est formé un véritable *tampon* poreux du côté d'où vient le gaz. Je laisse refroidir la matière dans le courant gazeux et pèse alors la nacelle aussi vite que possible, car j'avais constaté, dans les expériences précédentes, que la matière noire augmente de poids au contact de l'air humide, tout en perdant de nouveau les éléments absorbés dès que la matière est chauffée à 100 degrés dans une étuve.

Le minerai carburé et partiellement réduit pesait $2^{gr},678$, ce qui donne

$$n - m = 0,056.$$

Le tube à potasse accuse, p[illegible]rbonique pro-

duit, un poids de

$$p = 2^{gr},2365,$$

ce qui conduit, en appliquant les formules du § VI :

	gr
Pour le carbone déposé, à.....	0,372
Pour l'oxygène enlevé, à.....	0,316

Or, pour la réduction complète, on eût dû enlever $0^{gr},7866$ d'oxygène; donc le minerai carburé retient encore les $\frac{5}{3}$ de l'oxygène primitif. J'ai pu d'ailleurs reprendre l'opération et provoquer à la fois une réduction plus avancée et un nouveau dépôt de carbone.

J'ai séparé, à la pince, les fragments non pulvérulents les moins couverts de carbone. Les $2^{gr},678$ m'ont donné ainsi $1^{gr},937$, que j'ai soumis derechef, durant quatre heures, à l'action de l'oxyde de carbone.

Le minerai a encore foisonné, mais en laissant toujours au centre des fragments de petites aiguilles grises, plus ou moins intactes.

Le poids de la substance carburée fut alors de $1^{gr},9985$, ce qui donne, pour cette deuxième opération :

Une valeur de $n - m = 0^{gr},0615$, et un poids d'acide carbonique $p = 1^{gr},631$; d'où l'on tire :

	gr
Pour le carbone déposé.....	0,2805
Pour l'oxygène enlevé.....	0,2190

Ce dernier chiffre montre que la réduction n'est pas encore complète, et nous verrons même plus tard qu'à cette température il ne semble même pas possible de réaliser la réduction d'une façon *parfaite*.

Mais, quant à présent, je désire seulement constater que l'absence de l'azote ne modifie en rien le résultat de l'opération, et que par suite, comme je le disais, *il n'y a pas d'azote dans le dépôt charbonneux*.

On est donc encore amené à admettre que l'oxyde de carbone doit subir un véritable dédoublement sous l'influence de l'oxyde de fer ou du fer métallique qui en provient.

L'oxyde de carbone, préparé par le charbon incandescent, laisse pourtant subsister une objection. Le charbon, même calciné, retient toujours un peu d'hydrogène; par suite, l'oxyde de carbone peut se trouver mêlé d'hydrogène carboné, et le carbone déposé pourrait venir de là. Toutefois l'objection doit paraître peu sérieuse, car le dépôt noir est hors de proportion avec la faible dose d'hydrogène carboné qui peut se trouver mêlé à l'oxyde de carbone. Il était néanmoins nécessaire de renouveler l'expérience avec l'oxyde de carbone parfaitement exempt d'hydrogène carboné. C'est le but des essais dont je vais parler.

§ X. — *Expériences faites avec l'oxyde de carbone pur* (1).

On a préparé l'oxyde de carbone en traitant l'acide oxalique par l'acide sulfurique et retenant l'acide carbonique par la potasse caustique. On faisait passer le gaz, très-lentement, d'abord au travers d'une dissolution alcaline concentrée, puis dans un flacon tubulé droit à fragments de potasse, enfin sur du chlorure de calcium pour absorber les dernières traces de vapeur d'eau. Les expériences faites avec cet appareil ne donnaient cependant des résultats satisfaisants qu'à la condition de marcher d'abord à blanc, pendant trois à quatre heures, afin d'éliminer complétement l'air des flacons. Sans cette précaution, lorsque l'appareil fonctionnait à vide et à *froid*, on avait bien de

(1) Je dois mentionner ici que M. Bell a fait aussi ses dernières expériences avec de l'oxyde de carbone préparé au moyen des oxalates.

l'oxyde de carbone sans acide carbonique, mais dès que l'on chauffait le tube à minerai jusqu'à la température de 300 à 400 degrés, il se produisait un peu d'acide carbonique par la réaction directe de l'air des flacons sur l'oxyde de carbone dégagé.

Pour éviter cet inconvénient, je plaçai, dans les dernières expériences, entre le flacon à lessive alcaline et le flacon tubulé droit à fragments de potasse, un deuxième flacon contenant une dissolution concentrée de pyrogallate de potasse; de plus, au bas du flacon tubulé droit, un mélange fraîchement broyé de vitriol vert et de potasse caustique. Avec ces précautions j'arrivai à obtenir un courant d'oxyde de carbone sans mélange d'oxygène ni d'acide carbonique. A la suite du tube à minerai venait d'ailleurs se placer, comme dans les expériences précédentes, un ou deux tubes tarés à fragments de potasse pour le dosage de l'acide carbonique formé.

Je soumis aux essais en question la plupart des minerais dont j'ai déjà parlé, tels que le fer spathique d'Allevard, le fer oligiste de Rothau, ceux de Pierre-Morte et de Mokta, le fer oxydulé de Dannemora, etc. Dans tous ces cas, le carbone s'est déposé sur le minerai partiellement réduit, aussi abondamment et aussi rapidement que dans les expériences précédemment citées. *C'est donc bien l'oxyde de carbone qui fournit le dépôt noir en subissant un véritable dédoublement.*

§ XI. — *Constatation des progrès* GRADUELS *de la réduction et de la carburation des minerais.*

Parmi les expériences faites dans les conditions que je viens de signaler, je citerai en particulier celles qui avaient pour but essentiel de constater s'il serait possible ou non d'arriver à la réduction *totale* de l'oxyde de fer. A cet effet,

j'ai encore choisi le fer oligiste pur de Rothau, et n'ai opéré que sur une *faible* dose de minerai en poudre.

		gr
Le minerai calciné pesait		0,4595
contenant	peroxyde proprement dit	0,4565
	argile blanche	0,0050

La première opération n'a duré qu'une heure quarante minutes.

On ne reconnaît pas encore, au moins à l'œil nu, le carbone déposé; l'oxyde semble même peu altéré. Il ne s'est formé, en effet, que $0^{gr},034$ d'acide carbonique, et le poids du minerai se trouve simplement ramené à $0^{gr},4540$; ce qui donne

$$m - n = 0^{gr},0055,$$

et, par suite, en se servant de la formule du § VI,

	gr
Pour le poids du carbone déposé	0,0029
Pour l'oxygène enlevé	0,0084

D'où l'on voit que le peroxyde n'est pas encore, à beaucoup près, complétement transformé en oxyde magnétique. Toutefois cela ne veut pas dire que quelques faibles parties n'aient pu être en réalité totalement réduites.

Le lendemain, on poursuit l'opération commencée. Au bout d'une heure, le carbone se dépose rapidement, à partir du point d'où arrive le gaz. On suspend l'expérience après quatre heures quinze minutes, lorsque le volume de la matière a sensiblement doublé. On trouve alors :

	gr
Pour le poids de minerai	0,4260
Pour l'acide carbonique formé	0,4985

Ce qui donne, pour cette seconde période de quatre heures quinze minutes,

$$m - n = 0^{gr},028,$$

et, par suite,

	gr
Pour le carbone déposé.....	0,0657
Et pour l'oxygène enlevé.....	0,0937

On voit que, dans cette deuxième opération, la réduction et la carburation ont marché, à temps égal, beaucoup plus vite que dans la première. Le peroxyde est ramené, en moyenne, bien au-dessous de l'oxyde magnétique et même au-dessous du protoxyde, car, pour réduire en oxydule magnétique les $0^{gr},4565$ de peroxyde pur, il suffit de lui enlever $0^{gr},0152$ d'oxygène, et, pour atteindre le protoxyde, $0^{gr},0456$.

On poursuit encore l'opération le surlendemain; elle dure quatre heures. Le second tube taré n'a pas changé de poids; le premier a donné, pour l'acide carbonique produit, $0^{gr},3045$.

D'autre part, la matière, qui pesait à l'origine de la troisième opération $0^{gr},4260$, est amenée à $0^{gr},4675$.

Le poids du carbone déposé l'emporte donc sur l'oxygène enlevé, et l'on a

$$n - m = 0^{gr},0415,$$

ce qui donne, à l'aide de la formule du § VI,

	gr
Pour le carbone déposé, pendant la troisième période.....	0,0652
Et pour l'oxygène enlevé.....	0,0237

On peut conclure de là que le carbone a continué à se déposer pendant la troisième période avec la même vitesse que pendant la deuxième, tandis que l'oxygène provenant du minerai déjà fortement réduit est ramené au quart du nombre précédent.

La matière a d'ailleurs continué à foisonner beaucoup; de plus, elle est complétement attirable au barreau aimanté.

Si l'on réunit maintenant les éléments des trois opérations partielles, on trouve enfin :

	gr
Pour le carbone total déposé.. ..	0,1338
Et pour l'oxygène enlevé.....	0,1258

Or, si la réduction avait été complète et le fer entièrement métallique, on eût dû trouver, pour l'oxygène total, $0^{gr},1370$.

Mais on voit pourtant qu'à la suite d'une action prolongée de dix heures, le fer se trouve en majeure partie amené à l'état métallique. Seulement, il fallait vérifier directement le fait, en analysant la matière obtenue. C'est le but des expériences suivantes.

§ XII. — *Analyse du minerai réduit et carburé.*

Dans l'expérience précédente, on a obtenu $0^{gr},4675$ de matière ferro-carburée. J'en ai pris $0^{gr},2630$ pour en faire l'analyse. On l'a traitée par l'acide nitrique faible, qui dissout le fer métallique et les oxydes inférieurs, mais non l'oxyde magnétique ni sensiblement le carbone déposé (1). L'opération se fait dans le petit appareil en verre de M. Alvergnat (*fig.* 2), qui permet de doser les gaz dégagés. On chauffe légèrement vers la fin. Le gaz produit mesure 5 centimètres cubes; il est formé d'azote, mêlé d'une fraction très-faible d'acide carbonique. Le résidu insoluble se compose de carbone et d'oxyde de fer. Pour doser le carbone, on reçoit ce résidu sur un double filtre, placé l'un dans l'autre, et dont les poids sont rigoureusement égaux (2).

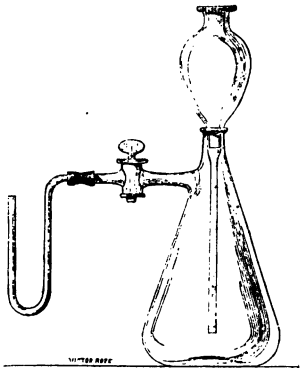
(1) Je reviendrai plus bas sur cette réaction, qui diffère entièrement de celle qu'exerce le même acide sur le carbone de l'acier. On sait, en effet, que le procédé Eggertz est précisément basé sur cette oxydation du carbone par l'acide nitrique.

(2) C'est le procédé suivi par M. Boussingault dans ses *Recherches sur le dosage de carbone de la fonte par le bichlorure de mercure.* (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX; 1870.)

On les sépare après dessiccation à l'étuve. Le filtre vide extérieur sert de tare au filtre plein intérieur placé sur l'autre plateau de la balance.

	gr
Le résidu insoluble, séché à 100 degrés, pèse..	0,0895
Donc la matière dissoute pèse.....	0,1735
Total.....	0,2630

Fig. 2.



On a suroxydé le fer de la dissolution et précipité le peroxyde par l'ammoniaque.

Ce précipité, filtré, séché et calciné, a donné

$$Fe^2O^3 = 0^{gr},2490,$$

correspondant à fer métallique $0^{gr},1701$.

Or, comme la matière dissoute pèse $0^{gr},1735$, on en peut conclure que l'oxygène, uni au fer dissous, s'élève au plus à $0^{gr},0034$. C'est donc, en réalité, presque exclusivement du fer métallique.

D'autre part, en incinérant le résidu charbonneux insoluble, pesant $0^{gr},0895$, on a du peroxyde rouge de fer, dont le poids est de $0^{gr},0125$. Il comprend l'argile du minerai primitif, dont il est facile de tenir compte d'après la composition connue du minerai de Rothau (§ V).

On trouve

	gr
Fe^2O^3	0,0108
Argile	0,0017
Total	0,0125

Le fer est très-probablement, dans ce résidu insoluble, à l'état d'oxyde magnétique. Ce ne peut être, en tout cas, du peroxyde, puisque le barreau aimanté attire tout, et que d'ailleurs la réduction est fort avancée. Quant aux oxydes inférieurs, on a déjà dit que l'acide nitrique les dissout facilement.

Si l'on ramène donc le peroxyde en oxyde magnétique, nous aurons, pour la composition du résidu insoluble,

	gr
Fe^3O^4	0,0104
Argile	0,0017
Carbone	0,0774
Poids du résidu	0,0895

Ce qui donne enfin, pour la composition du minerai réduit et carburé,

	gr		Oxygène. gr
Carbone	0,0774		
Fe^3O^4	0,0104	tenant...	0,0029
Argile	0,0017		
Fer dissous	0,1701		
Oxygène uni au fer dissous	0,0034		0,0034
	0,2630		
Oxygène total retenu par le fer			0,0063

ou, ramené à l'unité,

	gr		Oxygène. gr
Carbone	0,2943		
Fe^3O^4	0,0395	tenant. .	0,0109
Argile	0,0065		
Fer dissous	0,6468		
Oxygène uni au fer dissous	0,0129		0,0129
	1,0000		
Oxygène total retenu par le fer			0,0238

Comparons ces résultats à ceux que nous a fournis l'action directe de l'oxyde de carbone dans le paragraphe précédent.

	Oxygène.
	gr
Le minerai renfermait à l'origine.... : .	0,1370
On a enlevé, d'après la formule.....	0,1258
Il en restait donc.....	0,0112

dans la matière carburée réduite, pesant $0^{gr},4675$; d'où $0^{gr},0240$ par gramme de matière réduite, ce qui diffère à peine des $0^{gr},0238$ que nous venons de trouver par voie humide.

D'autre part, les $0^{gr},4675$ renferment, d'après les mêmes essais du § XI, $0^{gr},1338$ de carbone, soit, sur 1 gramme, $0^{gr},2862$, résultat qui s'accorde aussi suffisamment avec les $0^{gr},2943$ trouvés ci-dessus, lorsqu'on songe à la difficulté d'avoir, par voie humide, le poids exact de la matière carburée, à cause de sa tendance à absorber rapidement, pendant la pesée même, les gaz et les vapeurs de l'atmosphère.

En tout cas, on peut conclure de ces dernières expériences que *l'oxyde de carbone réduit le minerai de fer presque entièrement* vers 400°C.; et qu'en même temps *ce gaz se dédouble, en carbone et acide carbonique, par une réaction encore inconnue, que nous avons à rechercher.*

Mais, avant de citer les nouvelles recherches faites en vue de la question que je viens de mentionner, je veux encore citer un dernier essai à l'oxyde de carbone, entrepris pour arriver, si possible, à la réduction *totale* du minerai.

§ XIII. — *Nouvel essai à l'oxyde de carbone pur, en vue d'arriver à la réduction totale de l'oxyde de fer.*

La matière réduite et carburée que nous venons d'analyser pesait $0^{gr},4675$. De ce poids, $0^{gr},2630$ ont été traités par voie humide; il en restait $0^{gr},2045$ que l'on soumit derechef, dans le même appareil, pendant dix heures trente minutes à l'action de l'oxyde de carbone. La matière se modifia très-peu. Son volume s'accrut faiblement, et le poids final fut de $0^{gr},2105$, en sorte que l'accroissement de poids $(n - m)$, dû au carbone déposé, moins l'oxygène enlevé, fut seulement de $0^{gr},0060$.

Ainsi, *à partir d'un certain moment, lorsque le fer est presque entièrement métallique, le dédoublement de l'oxyde de carbone devient, sinon nul, au moins presque insignifiant.*

Quant aux $0^{gr},2105$ de matière ferro-carburée ainsi obtenue, je l'ai analysée par la même méthode que celle qui me servit pour l'examen des $0^{gr},2630$.

J'ai trouvé :

	gr		
Carbone.....	0,0703		Oxygène.
Fe^3O^4.....	0,0079	tenant...	0,0022
Argile.....	0,0013		
Fer dissous.....	0,1288		
Oxygène uni au fer dissous...	0,0022		0,0022
	0,2105		
Oxygène total retenu par le fer.....			0,0044

Or, d'après la composition des $0^{gr},2630$, la matière primitive, qui pesait $0^{gr},2045$, tenait, avant la nouvelle réduction, $0^{gr},0049$ d'oxygène; donc la réduction et la carburation ont fait très-peu de progrès pendant les dix heures trente minutes de cette dernière expérience.

Pour mieux apprécier ces faibles différences, il suffit de ramener à l'unité les chiffres précédents.

On trouve alors :

	gr		
Carbone.....	0,3340		Oxygène.
Fe^3O^4.....	0,0375	tenant...	0,0105
Argile.....	0,0061		
Fer dissous.....	0,6119		
Oxygène uni au fer dissous...	0,0105		0,0105
	1,0000		
Oxygène total retenu par le fer.....			0,0210

On voit que la proportion de carbone est montée de 29 à 33 pour 100, tandis que le fer oxydé magnétique a légèrement diminué, aussi bien que l'oxygène total, qui est descendu de $0^{gr},239$ à $0^{gr},0210$.

On en peut conclure *que la réduction totale paraît impossible et que le dépôt de carbone, par le dédoublement de l'oxyde de carbone, devient très-faible, sinon nul, dès que la réduction est parvenue à ses limites extrêmes.*

Ce premier résultat m'a amené à examiner l'action *directe* du fer métallique sur l'oxyde de carbone. Il importait de constater si effectivement le fer métallique, vers la température de 400°C., est sans action aucune sur l'oxyde de carbone, ou bien si cette action est simplement très-faible. C'est ce que je me suis proposé dans les expériences qui vont suivre.

Je plaçai dans les appareils dont je viens de parler du fil de fer de carde très-fin, que je roulai en hélices serrées pour qu'il tînt moins de place dans le tube de verre. J'examinai d'abord l'action d'un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique, et plus tard celle de l'oxyde de carbone pur.

§ XIV. — *Action du fer métallique sur l'oxyde de carbone mêlé d'une faible fraction d'acide carbonique.*

Dans une première expérience, on se sert de l'appareil (*fig.* 1), où l'oxyde de carbone résulte de la réaction de l'acide carbonique sur le charbon incandescent. On supprime le tube en U, destiné à retenir l'acide carbonique non transformé en CO, et l'on se sert d'un courant assez rapide pour être certain de la présence constante d'une faible dose de l'acide en question. Je m'en assurai d'ailleurs directement, en faisant passer, par moments, le mélange gazeux au travers d'une dissolution de sel de baryte ammoniacal. D'autre part, l'oxyde de carbone prédominait assez pour rendre toujours le mélange facilement combustible.

Une hélice de fil de fer de carde, pesant $0^{gr},8105$, fut, pendant six heures, soumise à l'action du mélange des deux gaz. Le fer noircit graduellement à partir du point d'où arrive le gaz. Il se couvrit d'un duvet velouté, qui envahit surtout l'intérieur de l'hélice et l'obstrua bientôt complétement.

A la fin de l'opération, le fil de fer carburé pèse $0^{gr},984$; donc accroissement, dû à la formation du dépôt velouté noir, $0^{gr},173$.

Soit $0^{gr},214$ pour 1 gramme.

On verra bientôt la nature de ce dépôt.

Dans un autre essai, conduit de la même façon, j'obtins par la même voie au delà de 1 gramme de matière carburée.

Le même effet se produit lorsqu'on dispose côte à côte, dans l'appareil à oxyde de carbone pur, du minerai et du fil de fer. Dans le tube à réaction, je plaçai d'abord trois hélices pesant ensemble $3^{gr},495$, puis au delà, dans une nacelle, $7^{gr},839$ de minerai calciné de Rothau. Je fis arriver dans le tube de l'oxyde de carbone pur, entièrement

privé d'acide carbonique, mais le courant se trouvait assez lent pour que l'acide carbonique provenant de la réduction du minerai pût en partie refluer, par diffusion, jusque dans la partie antérieure du tube où se trouvaient les hélices.

Dès les premiers instants de l'opération, le carbone se déposa à l'intérieur des hélices, tandis qu'il n'apparut sur les fragments de minerai qu'au bout d'une heure et quart, lorsque la réduction fut suffisamment avancée.

Après quatre heures toutes les hélices étaient pleines de carbone, et, à la suite de neuf heures d'action continue, le poids des hélices atteignit $4^{gr},313$, soit carbone déposé, ou du moins accroissement de poids, $0^{gr},818$, ce qui fait $0^{gr},234$ par gramme de fer.

Le minerai, de son côté, malgré sa réduction partielle, avait gagné $0^{gr},201$, et se trouvait, comme toujours, gonflé, fissuré et couvert de carbone.

En enlevant des hélices l'enduit charbonneux, on rend de nouveau le fil de fer brillant; mais, à la loupe, on y constate des stries longitudinales, des sillons encore incrustés de carbone, que l'on peut toutefois enlever à l'aide de la pointe d'un canif. Le fer est positivement attaqué; on en retrouve quelques filaments, quelques écailles dans le dépôt charbonneux, et ce dépôt lui-même est complétement attirable au barreau aimanté. Il se compose, comme le minerai fortement réduit de Rothau (§ XII), de *carbone ferrugineux* entremêlé d'une faible fraction de fer oxydé, qui doit très-probablement s'y trouver, comme nous le verrons, en majeure partie, à l'état de fer oxydé magnétique.

J'ai analysé, à diverses reprises et par divers procédés, le dépôt ferro-carburé provenant des essais que je viens de citer et dont j'avais séparé, autant que possible, les filaments et écailles de fer ci-dessus mentionnés. J'ai d'abord employé la méthode basée sur l'emploi de l'acide nitrique faible, en opérant dans le flacon Alvergnat, comme pour la matière carburée du minerai de Rothau.

	gr
La matière attaquée pesait.....	0,5660
Le résidu non dissous, reçu sur un double filtre.	0,5310
Donc le fer dissous.....	0,0350
	0,5660

	gr
La dissolution suroxydée, puis précipitée par l'ammoniaque, donne comme poids du Fe^2O^3.....	0,0450
Ce qui correspond à fer métallique.....	0,0315
D'où il suit que l'oxygène uni au fer dissous ne saurait dépasser.....	0,0035
Poids du fer dissous.....	0,0350

D'autre part, les $0^{gr},531$ de résidu insoluble ont laissé, après incinération et grillage :

	gr
Fe^2O^3.....	0,0095
Correspondant à Fe^3O^4 (1).....	0,0092
D'où carbone.....	0,5218
Poids total du résidu insoluble.	0,5310

On en déduit, pour la composition du carbone ferrugineux,

	gr		Oxygène. gr
Carbone.....	0,5218		
Fe^3O^4.....	0,0092	tenant.....	0,0025
Fer dissous.....	0,0315		
Oxygène uni au fer dissous.	0,0035		0,0035
	0,5660		
Oxygène total retenu par le fer.....			0,0060

(1) Il serait difficile d'admettre, pour cette partie insoluble, un autre degré d'oxydation. Sous l'influence de l'oxyde de carbone, qui domine dans le mélange, l'acide carbonique ne saurait produire du peroxyde.

D'autre part, le protoxyde est dissous par l'acide nitrique. L'oxyde magnétique est d'ailleurs, comme on le sait, le plus stable des oxydes intermédiaires.

Ou bien, rapporté à l'unité :

	gr		Oxygène.
Carbone.....	0,9218		
Fe^3O^4.....	0,0163	tenant.....	gr 0,0045
Fer dissous.....	0,0557		
Oxygène uni au fer dissous.	0,0062		0,0062
	1,0000		
Soit oxygène total retenu par le fer....			0,0107
Le fer total, supposé ramené à l'état métallique, pèserait.			0,0675

Le même dépôt a été analysé par combustion directe.

De l'oxygène, lentement déplacé par un vase de Mariotte, puis convenablement séché et purifié de tout mélange d'acide carbonique, est amené sur la matière qu'il s'agit de brûler.

Pour suroxyder l'oxyde de carbone qui peut se former dans ces conditions, on fait passer les produits de la combustion directe sur de l'oxyde de cuivre, disposé à la suite dans le même tube de verre. L'acide carbonique est recueilli par un double tube en U à fragments de potasse. On chauffe d'abord, bien entendu, l'oxyde de cuivre, et l'on y fait circuler l'oxygène à blanc pour chasser les traces d'humidité.

	gr	
La matière à brûler pesait.....	0,1435	
(La combustion a duré une demi-heure.)		
Le premier tube à potasse a retenu...	0,4830	d'acide carb^{que}.
Le second. «	0,0036	«
D'où poids total de l'acide carbonique.	0,4860	

	gr
Ce qui donne, carbone brûlé.....	0,1325
Donc, par différence, fer et oxygène...	0,0110
	0,1435

	gr
D'autre part, le résidu composé de peroxyde de fer pèse.....	0,0135
Et renferme en fer métallique.....	0,00945

ce qui conduit aux résultats suivants, très-peu différents de ceux que j'ai trouvés par la voie humide :

	gr
Carbone.....	0,13250
Fer total.....	0,00945
Oxygène total.....	0,00155
	0,14350

ou, rapportés à 1 gramme :

	gr
Carbone.....	0,9234
Fer total.....	0,0658
Oxygène total.....	0,0108
	1,0000

Un dépôt ferro-carburé analogue, mais provenant d'un autre essai fait sur du fil de fer, m'a donné, par combustion, les résultats suivants :

	gr
Poids du carbone ferrugineux.....	0,0670
Acide carbonique produit.....	0,2250

d'où

	gr
Carbone brûlé.....	0,0615

et, par différence,

Fer et oxygène.....	0,0055
	0,0670

	gr
Résidu de la matière brûlée, Fe^2O^3.....	0,0070
Correspondant à fer métallique.....	0,0049

ce qui donne les résultats suivants :

	gr		gr
Carbone.....	0,0615	et sur 1 gramme...	0,9179
Fer total.....	0,0049	— ...	0,0731
Oxygène total..	0,0006	— ...	0,0090
	0,0670		1,0000

Ce dépôt n'a pas été analysé par l'acide nitrique faible;

mais j'ai constaté, par l'acide chlorhydrique dans le flacon Alvergnat, que le fer s'y trouve en partie à l'état métallique. Seulement on ne peut doser par l'hydrogène dégagé le fer qui n'est pas oxydé, puisque le sel au maximum, provenant de l'oxyde magnétique, dissout directement le fer métallique sans dégagement d'hydrogène, en se transformant lui-même en sel au minimum.

En tout cas, ce qui précède suffit pour montrer qu'*à la température peu élevée d'environ 400 degrés* C., *le fer métallique se couvre rapidement de carbone floconneux lorsque l'oxyde de carbone se trouve associé à une faible proportion d'acide carbonique, qui semble agir sur le fer par voie d'oxydation, en tempérant l'action réductrice trop énergique de l'oxyde de carbone.*

Mais cette oxydation est-elle nécessaire pour provoquer la formation du dépôt carburé? Le carbone ne se dépose-t-il que sous l'influence directe ou indirecte de l'oxyde de fer ou de l'acide carbonique? L'oxyde de carbone *pur et isolé* se décompose-t-il aussi en présence du fer métallique proprement dit? Telles sont les questions que soulève ce premier résultat. J'ai cherché à y répondre dans les expériences qu'il me reste à relater.

Mais, auparavant, observons encore que ce *carbone ferrugineux* est un véritable *composé chimique et non un simple mélange*, puisque la masse entière est complétement attirée par le barreau aimanté.

§ XV. — *Action du fer métallique sur l'oxyde de carbone entièrement dépouillé d'acide carbonique.*

Je me suis encore servi de l'appareil (*fig.* 1), où l'oxyde de carbone est préparé en faisant passer de l'acide carbonique sur du charbon chauffé au rouge, mais en retenant, bien entendu, l'acide non réduit par des flacons tubulés à potasse caustique.

Le tube de verre reçut 4 hélices pesant.....	$3^{gr},3160$
L'expérience dura cinq heures. Au bout de ce temps, le poids des 4 hélices fut de.....	3,3345
Soit un accroissement de.....	0,0185
Le poids de l'acide carbonique recueilli fut de.....	0,1090

A première vue, le fil de fer ne semblait pas avoir changé d'aspect; mais à la loupe on distinguait, sur un fond blanc brillant, nullement altéré, quelques lignes noires, ou plutôt une série de points ou de globules noirs, régulièrement alignés suivant les génératrices droites du fil de fer. Il y eut donc du carbone déposé; et si l'on admettait, pour un instant, que le fer lui-même n'a rien perdu de son poids, on serait amené à conclure des chiffres précédents que le carbone retenu par le fer s'élève à $0^{gr},0185$. Mais si ce carbone provient du dédoublement de l'oxyde de carbone, il a dû se former $\frac{11}{3} \times 0^{gr},0185 = 0^{gr},0678$ d'acide carbonique. Or nous en avons trouvé $0^{gr},1090$; donc il y a là, comme dans le cas des minerais de fer, une deuxième source d'acide carbonique.

Tout le monde, en effet, sait que le fer du commerce le plus pur retient toujours un peu d'oxyde de fer, soit à l'état libre, soit en partie uni à de la silice. M. Caron a vérifié le fait, et, de mon côté, j'ai constaté directement que le fil de fer dont je me suis servi donnait de l'eau lorsqu'on le traitait à la chaleur rouge, par de l'hydrogène pur et sec. Il a perdu dans ce traitement 2 millièmes de son poids. Mais ce chiffre ne représente même pas la totalité de l'oxygène contenu puisque M. H. Sainte-Claire Deville a récemment démontré qu'on parvenait difficilement à *réduire complétement* l'oxyde de fer *libre* au moyen de l'hydrogène au rouge (1).

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXI, p. 32 et 33.

et par conséquent, à plus forte raison, l'oxyde retenu par un peu de silice. Il est, par suite, assez probable que, dans l'expérience en question, il s'est formé aussi de l'acide carbonique, par la réduction, au moins partielle, de l'oxyde qu'a dû retenir le fer des hélices. S'il en est ainsi, l'accroissement de poids de $0^{gr},0185$, subi par les hélices, représenterait non le carbone déposé, mais bien la différence entre ce poids et celui de l'oxygène enlevé; ce serait la valeur de $(n-m)$ de la formule du § VI, et cette formule elle-même permettrait de calculer, comme pour les minerais, le poids du carbone déposé et celui de l'oxygène enlevé.

En y faisant

$$n - m = 0^{gr},0185$$

et

$$p = 0^{gr},1090,$$

on trouve :

	gr
Pour le carbone déposé.....	0,0249
Pour l'oxygène enlevé au fer.....	0,0064

Ces chiffres donneraient, par gramme de fer :

	gr
Pour le carbone fixé.....	0,0075
Pour l'oxygène pris au fer.....	0,0019

On voit, en ce qui concerne le carbone déposé, qu'il n'y a pas de comparaison entre ce chiffre et celui que nous a donné l'oxyde de carbone mêlé d'une faible dose d'acide carbonique. En effet, tandis que l'oxyde de carbone *pur* n'a fourni qu'une série de points noirs, presque imperceptibles à l'œil nu, et dont le poids par gramme de fer est de $0^{gr},0075$, le mélange des deux gaz a, dans le même temps, entièrement obstrué les hélices de carbone pulvérulent, et déposé en neuf heures, par gramme de fer, $0^{gr},214$ de matière charbonneuse dans l'une des expériences et $0^{gr},234$ dans l'autre (§ XIV). On voit, d'après cela, que la présence de

l'oxyde de fer ou de l'acide carbonique est la condition *sine quâ non* d'un *abondant* dépôt de carbone, et, comme le fer retient toujours un peu d'oxygène, on peut même se demander si le fer *entièrement privé d'oxygène* décomposerait réellement l'oxyde de carbone à la température de 300 à 400 degrés C.

Je dirai bientôt les expériences qu'il reste à faire pour trancher la question, mais déjà il doit paraître *peu probable* que, dans ces conditions, le dédoublement de l'oxyde de carbone ait effectivement lieu. Il faut d'ailleurs, pour écarter toute objection quant au dépôt du carbone, renouveler l'essai avec de l'oxyde de carbone non mêlé d'hydrogène plus ou moins carburé. C'est ce qui a été fait, et les résultats furent les mêmes, comme nous le verrons. Mais auparavant je dois encore présenter quelques observations sur la dernière expérience.

Les $0^{gr},0019$ d'oxygène enlevés par gramme de fer sous l'action de l'oxyde de carbone ne représentent encore, en réalité, qu'une *partie* de l'oxygène contenu. On a déjà vu que l'hydrogène, qui pourtant, selon M. H. Sainte-Claire Deville, ne réduit pas l'oxyde de fer complétement, m'a donné $0^{gr},002$ d'oxygène par gramme de fer. Afin de doser ou de pouvoir au moins apprécier jusqu'à un certain point la proportion d'oxyde de fer qui reste mêlé au fer après le traitement par l'oxyde de carbone, j'ai dissous par l'acide nitrique faible $1^{gr},0350$ du fil provenant de l'expérience précédente.

Le résidu insoluble a été reçu sur deux filtres d'égal poids, placés l'un dans l'autre. Il est noir et pèse $0^{gr},0028$; mais, après grillage et calcination, son poids est de $0^{gr},0035$, et sa couleur celle du peroxyde de fer. En admettant que ces $0^{gr},0035$ soient réellement du peroxyde de fer, ce qui n'est pas tout à fait exact à cause de la faible proportion de silice uni à l'oxyde dans le fer, on aurait dans le résidu noir $0^{gr},0024$ de fer métallique, et par suite

seulement $0^{gr},0004$ d'oxygène combiné, ce qui annoncerait un oxyde inférieur.

Je ne donne, bien entendu, ces chiffres que pour ce qu'ils valent; ils peuvent notablement s'éloigner de la réalité rigoureuse, mais ils prouvent du moins, et c'est le seul point que j'ai voulu établir en ce moment, que, dans les conditions réalisées par nos essais, *l'oxyde de carbone, pas plus que l'hydrogène, n'enlève au fer ordinaire tout son oxygène.*

Les deux expériences suivantes, sans être rigoureusement concluantes, semblent montrer de même que *l'oxyde de carbone est décomposé par le fer métallique dans le cas seulement où ce dernier est légèrement oxydé.*

J'ai traité par l'oxyde de carbone pur et sec, tout au plus mêlé d'un peu d'hydrogène quelque peu carburé, $0^{gr},8415$ du fil de fer, dont j'avais déjà enlevé $0^{gr},002$ de son poids, soit $0^{gr},0017$ d'oxygène sous l'action de l'hydrogène au rouge. L'expérience a duré trois heures quarante-cinq minutes; le fil de fer gagne $0^{gr},0045$. A la loupe on distingue un peu de carbone adhérent, du moins du côté de l'hélice d'où arrive le gaz. A part cela, le fer est demeuré brillant, couleur blanc d'argent.

L'acide carbonique recueilli pèse 0^{gr}, 0220. Or, si le fer n'avait pas cédé un peu d'oxygène à l'oxyde de carbone, le carbone fixé serait de $0^{gr},0045$ et n'aurait pu donner lieu à plus de

$$\frac{11}{3} \times 0^{gr},0045 = 0^{gr},0165$$

d'acide carbonique. Puisqu'il y en a davantage, il y a lieu d'appliquer la formule du § VI, ce qui donne, en posant

$$n - m = 0^{gr},0045$$

et

$$p = 0^{gr},022 :$$

	gr
Pour le carbone déposé....	0,0053
Pour l'oxygène enlevé.....	0,0008

Ces chiffres montrent que l'hydrogène au rouge n'enlève pas au fer tout son oxygène, ce qui confirme l'assertion déjà citée de M. H. Sainte-Claire Deville et prouve surtout que le carbone paraît réellement se déposer en proportion d'autant plus faible que le fer est moins oxygéné.

La seconde expérience est encore plus concluante.

Une hélice fut d'abord exposée, à la température rouge, à l'action de l'hydrogène pur, afin de réduire autant que possible l'oxyde adhérent, puis soumis pendant trois heures, dans l'appareil ordinaire, à un courant assez rapide de *gaz à l'eau,* c'est-à-dire d'un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène obtenu au moyen de vapeur d'eau passant sur du charbon incandescent et purifié au moyen de tubes en U contenant du chlorure de calcium et des fragments de potasse.

	gr
Le poids de l'hélice était, avant le traitement par le gaz à l'eau, de.....	1,7780
Il fut ramené à..... ...	1,7775

preuve d'une réduction un peu plus avancée que par l'hydrogène seul. Quant au fer, il ne semble pas altéré. A la loupe, on discerne à peine çà et là sur un fond argenté blanc quelques très-rares points noirs de carbone velouté.

Enfin la même hélice fut encore soumise pendant trois heures vingt minutes à un mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène préparés séparément, mais mélangés dans le flacon à chlorure de calcium, en avant du tube où se trouvait le fil de fer.

L'hélice est demeurée intacte, et les points noirs n'ont pas augmenté; ils sont restés imperceptibles à l'œil nu.

§ XVI. — *Action du fer métallique sur l'oxyde de carbone préparé à l'aide de l'acide oxalique.*

J'ai entrepris ces dernières expériences pour écarter l'objection basée sur la présence possible d'un peu d'hydrogène carboné mêlé à l'oxyde de carbone. Mais en écartant cette objection on s'expose à une autre difficulté.

Lorsqu'on a recours à l'acide oxalique, on peut faire passer l'oxyde de carbone pendant trois ou quatre heures à blanc au travers des tubes, sans pouvoir éliminer complétement l'air des flacons.

Les tubes en U n'accusent pas d'acide carbonique aussi longtemps que l'on marche à froid; mais dès que l'on chauffe à 300 ou 400 degrés, il se produit, parfois encore au bout de quatre heures, $0^{gr},001$ à $0^{gr},002$ d'acide carbonique par heure (1). Je ne me flatte pas, je dois l'avouer, d'avoir complétement évité jusqu'à présent les causes d'erreur qui viennent de ce fait. De nouvelles expériences me paraissent nécessaires, et je compte les entreprendre dès que le calme nous sera rendu.

En attendant, je veux pourtant mentionner celles que j'ai déjà faites. Si elles ne me permettent pas d'être aussi affirmatif que je le désirerais, on peut du moins entrevoir la vérité en discutant les limites des erreurs possibles.

Dans une première expérience, le tube de verre reçoit deux hélices :

	gr
La première, du côté d'où vient le gaz, pèse.	0,8550
La seconde.....	1,0738
Poids réunis.....	1,9288

(1) Le même inconvénient, on le conçoit facilement, ne se présente pas, à beaucoup près au même degré, lorsqu'on prépare l'oxyde de carbone par la méthode du charbon incandescent.

L'opération dure trois heures :

	gr
Les deux hélices pèsent alors.....	1,9320
D'où gain.....	0,0032

Mais cet accroissement porte presque en entier sur la première hélice, car la seconde atteint seulement $1^{gr},0740$. A la loupe, celle-ci paraît en effet tout à fait intacte, et même la première n'est noircie, ou plutôt *ternie*, que sur le premier quart de sa longueur, pris dans le sens de la marche du gaz. On ne distingue aucun point net de carbone velouté noir.

L'acide nitrique faible laisse cependant quelques flocons de carbone insoluble, et lorsqu'on traite le fil par le procédé Eggertz, il se produit une nuance plus foncée que celle que fournit par comparaison le fil de fer primitif. Il y a donc eu du carbone déposé, et une partie s'est unie au fer par voie de cémentation. On peut d'ailleurs calculer le carbone *total* en appliquant la formule ordinaire.

D'après ce qui précède, on a

$$n - m = 0^{gr},0032,$$

et le tube à potasse a donné, pour le poids de l'acide carbonique formé,

$$p = 0^{gr},0425,$$

d'où

	gr
Pour le carbone déposé.....	0,0080
Pour l'oxygène enlevé.....	0,0048

soit, par gramme de fer :

	gr
Carbone.....	0,0041
Oxygène.....	0,0025

En comparant ces résultats aux chiffres fournis par les expériences précédentes, on voit que si, relativement à l'oxygène enlevé, il y a un peu moins de carbone déposé

dans le cas présent, cela peut, en effet, tenir à l'absence totale de l'hydrogène carboné. Mais on n'en doit pas moins conclure que l'oxyde de carbone *pur* est aussi partiellement dédoublé sous l'action du fil de fer. Seulement cela ne prouve pas, bien entendu, la décomposition de l'oxyde de carbone par le fer *métallique* lui-même, puisque l'on vient de voir, par cette expérience même, que le fil retenait en réalité $0^{gr},0025$ d'oxygène par gramme de métal. La question concernant l'action du fer métallique proprement dit reste donc entière.

J'ajouterai que j'ai répété plusieurs fois la dernière expérience, et toujours avec des résultats identiques. Toutefois, si les hélices sont simplement quelque peu *ternies*, lorsque l'opération ne dure pas au delà de *deux* à *trois* heures, on ne manque jamais de provoquer aussi la formation des points noirs veloutés, lorsque l'expérience se prolonge durant *quatre* à *cinq* heures et plus. C'est une simple question de temps. En tous cas le résultat est toujours le même, *quel que soit le mode de préparation de l'oxyde de carbone*.

Il semble donc que le carbone ne tend à s'isoler sous forme de dépôt velouté noir qu'à partir du moment où la surface du fer se trouve, eu égard à la température de l'opération, en quelque sorte *saturée* de carbone dissous. Ce serait le phénomène de la séparation du graphite.

On sait, en effet, que le fer absorbe et dissout d'autant plus de carbone que la température est plus élevée, sauf à abandonner l'excès de carbone sous forme de *graphite* dès que la température baisse de nouveau. Seulement, ici, sous l'influence de 300 à 400 degrés, le graphite n'affecterait pas encore la forme cristalline, mais serait pourtant, comme ce dernier, inattaquable par l'acide nitrique de 24 degrés Baumé, lequel dissout ou oxyde le carbone non graphiteux de l'acier, dans le procédé Eggertz, du moins tant que ce carbone est encore uni au fer.

§ XVII. — *Influence de l'air des flacons et de l'oxygène du fer sur le résultat des expériences.— Mode d'expérimentation pour résoudre enfin le problème de l'action de l'oxyde de carbone sur le fer métallique proprement dit.*

Voyons d'abord l'effet qu'ont dû produire sur les résultats de nos expériences les dernières traces de l'air des flacons. Cet air transforme *directement* l'oxyde de carbone en acide carbonique. Le poids de cet acide vient s'ajouter à celui qui provient des hélices. Dans les dernières expériences, d'après ce que je viens de dire, il a dû se produire au maximum par ce fait $0^{gr},002$ d'acide carbonique par heure, soit $0^{gr},006$ à $0^{gr},010$ pendant la durée ordinaire de trois à cinq heures. La valeur de p s'en trouve accrue d'autant, mais, comme dans l'expression de y (§ VI), cette valeur de p est multipliée par la fraction $\frac{12}{77}$, on voit que l'erreur possible, sur le poids du carbone déposé, atteint au *maximum* $0^{gr},002$ en sus de la quantité réelle, et l'erreur est la même pour le poids x de l'oxygène enlevé, puisqu'on a

$$x = y - (n - m).$$

Mais si, ainsi que cela résulte des expériences relatées aux §§ XIV et XV, la présence d'une faible dose d'acide carbonique est la condition *sine quâ non* d'un *abondant* dépôt de carbone, il est alors évident que l'air des flacons doit aussi favoriser *indirectement* ce dépôt. A ce point de vue, les dernières expériences seraient doublement fautives, et les limites de l'erreur difficiles à apprécier.

Si, en effet, l'on pouvait opérer sur du fer *rigoureusement exempt de tout oxygène,* la présence de l'air des flacons changerait entièrement les conditions de l'expérience. Avec du fer exclusivement métallique et de l'oxyde

dans le cas présent, cela peut, en effet, tenir à l'absence totale de l'hydrogène carboné. Mais on n'en doit pas moins conclure que l'oxyde de carbone *pur* est aussi partiellement dédoublé sous l'action du fil de fer. Seulement cela ne prouve pas, bien entendu, la décomposition de l'oxyde de carbone par le fer *métallique* lui-même, puisque l'on vient de voir, par cette expérience même, que le fil retenait en réalité $0^{gr},0025$ d'oxygène par gramme de métal. La question concernant l'action du fer métallique proprement dit reste donc entière.

J'ajouterai que j'ai répété plusieurs fois la dernière expérience, et toujours avec des résultats identiques. Toutefois, si les lueurs sont simplement quelque peu ternies, lorsque l'opération ne dure pas au delà de deux à trois heures, on ne manque jamais de remarquer aussi la formation des flocons noirs volontés, lorsque l'expérience se prolonge durant quatre à cinq heures et plus. C'est une simple question de temps. En tous cas le résultat est toujours le même, quel que soit le mode de préparation de l'oxyde de carbone.

Il semble donc que le carbone ne soit à l'état naissant [illegible] dépôt volontiers noir qu'à partir du moment où la [illegible] du fer se trouve, en égard à la température [illegible] même, en quelque sorte saturée de carbone libre. C'est le phénomène de la [illegible] du graphite.

[illegible] en effet, que le fer absorbe et [illegible] [illegible] carbone que [illegible] [illegible] [illegible]

Claire Deville. Voici, en définitive, ce me semble, la seule marche à suivre :

Préparer du fer, aussi pur que possible, par la méthode de M. Peligot; préparer, d'autre part, de l'oxyde de carbone pur, en décomposant l'acide oxalique, et en recueillir un grand nombre de litres dans un gazomètre; puis soumettre le fer à l'action prolongée de ce gaz. De trois en trois heures, on fixerait les valeurs de n et de p. A l'origine, à cause des restes de l'air des tubes, on aurait certainement $\frac{3}{11} p > (n - m)$, comme dans toutes les expériences ci-dessus mentionnées. Mais peu à peu l'inégalité deviendra moindre, et, à la fin, elle tendra à disparaître.

Si alors p et $(n - m)$ conservent des valeurs finies, c'est que le fer est réellement attaqué. Si, au contraire, les deux valeurs tendent vers zéro, c'est que l'oxyde de carbone n'est pas décomposé.

Enfin, si l'on avait, comme j'ai dit ci-dessus,

$$p = 0 \quad \text{et} \quad (n - m) > 0,$$

ou bien $p > 0$, mais $\frac{3}{11} p < (n - m)$, on en conclurait que l'oxyde de carbone est décomposé et que le fer retient non-seulement le carbone, mais encore la totalité ou une partie de l'oxygène provenant de cet oxyde de carbone décomposé, et qu'il n'y a pas simple dédoublement de $2\,CO$ en C et CO^2. Voilà l'expérience que j'aurais voulu entreprendre, et que les graves événements de ces derniers mois ne m'ont pas permis de faire. Je compte m'en occuper sous peu. En attendant, je rappellerai la conclusion du § XIII, c'est que *le dépôt de carbone par le dédoublement de l'oxyde de carbone devient très-faible, sinon nul, dès que la réduction de l'oxyde de fer est parvenue à ses limites extrêmes;* et les résultats des §§ XIV et XV, qui nous montrent *le dépôt de carbone d'autant moins abondant que le fer*

métallique est plus pur et l'oxyde de carbone mieux dépouillé de tout mélange d'acide carbonique.

D'après cela, il est plus que probable que *le fer métallique complétement privé de tout mélange d'oxyde doit être réellement, vers* 300 *à* 400 *degrés* C, *sans action sur l'oxyde de carbone pur; et, d'autre part, il est certain que cette action se manifeste dès que le fer retient de l'oxygène, ou l'oxyde de carbone un peu d'acide carbonique.*

Toutefois, je dois le répéter, la première partie de cette double conclusion exige encore, pour être définitivement admise, la sanction de l'expérience spéciale dont je viens de tracer le cadre.

Maintenant, revenons sur l'effet singulier que produit, dans nos expériences, l'acide carbonique, lorsqu'il est mêlé en faible proportion à l'oxyde de carbone, et cherchons à expliquer pourquoi, dans ces conditions, il se forme un abondant dépôt de *carbone ferrugineux*, tandis qu'il ne se produit presque rien dès que l'oxyde de carbone est seul en présence du fer.

§ XVIII. — *Rôle de l'acide carbonique dans la réaction de l'oxyde de carbone sur le fer métallique.*

Il convenait d'étudier d'abord l'action de l'acide carbonique, lorsqu'il est *seul* en présence du fer.

Trois hélices, pesant ensemble 1^{gr},1805, furent placées dans le tube de verre et soumises là à l'action de l'air carbonique pur et sec, vers la température constante de 300 à 400 degrés C.

Dès les premiers moments de l'expérience, on voit le fil de fer se ternir et s'iriser, indice certain d'un commencement d'oxydation.

A cette température, l'action de l'acide carbonique est pourtant peu énergique. Au bout de trois heures, les hélices

ne pèsent encore que $1^{gr},1945$, soit un faible gain, en oxygène absorbé, de $0^{gr},0140$ (1). C'est le premier rouleau qui fut surtout oxydé. On y constate même quelques flocons d'oxyde rouge, mais seulement dans la partie de l'hélice qui reposait directement sur le verre et se trouvait plus vivement chauffée que le reste. On ne voit d'ailleurs, même à la loupe, aucune trace de carbone déposé.

Pour doser les oxydes, j'ai traité les trois hélices par l'acide nitrique faible, à la température de 80 degrés. Le faible résidu noir fut reçu sur deux filtres rigoureusement égaux.

La simple dessiccation donna, pour ce résidu, $0^{gr},0315$. Après grillage complet, on eut du peroxyde de fer pesant $0^{gr},0320$.

Or, comme l'attaque très-prolongée de l'acide nitrique a dû dissoudre, comme dans le procédé Eggertz, tout le carbone combiné que le fer renferme en faible proportion dans son état naturel, il est évident que le résidu noir de $0^{gr},0315$ se composait uniquement d'oxyde de fer, tout au plus associé à des traces de silice. Mais les $0^{gr},0320$ de peroxyde de fer correspondent à $0^{gr},0311$ d'oxyde magnétique; donc le résidu noir, pesant $0^{gr},0315$, se compose en réalité d'un mélange d'oxyde magnétique et de peroxyde de fer (2). D'autre part, les hélices devaient contenir aussi des oxydes inférieurs que l'acide nitrique a dissous en même temps

(1) M. Bell assure même (p. 34 de son Mémoire, *On the development*, etc.) que *l'acide carbonique n'oxyde pas le fer* à cette température; qu'il faut pour cela la chaleur rouge. Il est vrai que l'oxydation ne devient *énergique*, surtout en présence de l'oxyde de carbone, que sous l'influence d'une température élevée. Mais il est certain, d'après l'expérience que je viens de relater, que l'action commence dès la température de 300 à 400 degrés.

(2) En partant des données que l'on vient de citer, on trouve, par le calcul :

	gr
Peroxyde.....	0,0170
Oxyde magnétique....	0,0145
Total.....	0,0315

que le fer métallique. En effet, on a vu ci-dessus que le poids total de l'oxygène absorbé était de $0^{gr},0140$, tandis que les $0^{gr},0320$ de peroxyde n'en renferment que $0^{gr},0096$, et par suite les $0^{gr},0315$ seulement $0^{gr},0091$.

Il reste donc, pour les oxydes inférieurs, $0^{gr},0049$ d'oxygène, ce qui supposerait $0^{gr},0171$ de protoxyde.

En résumé, *l'acide carbonique oxyde le fer, quoique faiblement, vers la température de* 300 *à* 400 *degrés; le produit de l'oxydation est composé, comme on pouvait s'y attendre, d'un mélange de peroxyde, d'acide magnétique et d'oxyde inférieur, et cela sans le moindre dépôt de carbone ferrugineux*. Ajoutons que ce mélange d'oxydes plus ou moins avancés prouve aussi, ce qu'au reste il est permis d'admettre *a priori*, que non-seulement l'acide carbonique oxyde le fer métallique, mais encore *suroxyde*, dans les mêmes conditions, les oxydes inférieurs de ce métal. Nous établirons du reste, ci-après, directement ce fait.

Rappelons maintenant les expériences des § XII et XIII, qui nous montrent la persistance de l'oxyde magnétique, malgré l'action prolongée de l'oxyde de carbone, et l'impossibilité d'arriver, par cette voie, à la réduction totale des minerais de fer.

Rappelons aussi les analyses du *carbone ferrugineux*, provenant de l'action de l'oxyde de carbone sur le fil de fer, lorsque cet oxyde contient une faible proportion d'acide carbonique (§ XIV). Là aussi l'*oxyde magnétique persiste*, ou plutôt *tend sans cesse à se reproduire* aux dépens du fer métallique ou des oxydes inférieurs, par l'action directe de l'acide carbonique. Or, c'est par cette influence oxydante de l'acide carbonique, unie à l'affinité du carbone pour le fer, que doit s'expliquer, si je ne me trompe, la formation du carbone ferrugineux. Voici comment les choses semblent se passer, lorsque l'oxyde de car-

bone agit sur du minerai de fer, dans les appareils dont je me suis servi.

Le peroxyde et l'oxyde magnétique sont d'abord ramenés à un degré inférieur d'oxydation. Il se forme du protoxyde, peut-être même du sous-oxyde, puis enfin, en tous cas, du fer métallique. Or, dès qu'un peu de métal se trouve ainsi isolé, l'affinité de ce fer pour le carbone, unie à la tendance qu'ont les oxydes inférieurs à reformer sans cesse l'oxyde magnétique, semble provoquer le dédoublement de l'oxyde de carbone (1). Supposons 3FeO en présence de CO. On pourrait admettre qu'il se forme directement

$$Fe^3O^4 + C.$$

Mais la réaction n'est pourtant pas aussi simple, puisque le carbone déposé est toujours ferrugineux. Pour que CO soit décomposé, il faut la présence du *fer métallique*, ce qui, du reste, a toujours lieu sous l'action prolongée de l'oxyde de carbone.

Mais, d'autre part, le fer métallique *seul* ne suffit pas, puisque les expériences faites sur les hélices prouvent que le carbone se dépose en proportion d'autant plus faible que le fer est mieux dépouillé de tout mélange oxydé. *La formation du carbone ferrugineux suppose donc à la fois la présence du protoxyde de fer et celle du métal*, c'est-à-dire la double tendance du carbone pour le fer et celle de l'oxygène pour le protoxyde, qui est retransformé en

(1) Il est positif que l'oxyde magnétique est le plus stable des oxydes de fer; la plus légère action réductrice transforme le peroxyde en oxyde magnétique; ce dernier oxyde se reproduit dans les forges, même en présence de la silice, lorsqu'on maintient longtemps en fusion, au contact de l'air, un bain de scories ferrugineuses. Le composé (Fe^2O^3, FeO) se sépare peu à peu sous forme de cristaux, et sa stabilité résulte précisément de cette circonstance qu'on n'a pas affaire à un oxyde simple, mais à un véritable sel, à du *ferrite de fer*.

oxyde magnétique. S'il en est ainsi, le rôle de l'acide carbonique s'explique sans peine.

S'il s'agit, en effet, d'un minerai ordinaire, il y a d'abord, à l'origine, réduction simple, puis, à un moment donné, on voit se produire, par la réaction de CO sur $3FeO$, un mélange de Fe^3O^4 et de C où le carbone est uni au fer.

Mais l'action chimique ne s'arrête pas là, l'oxyde de carbone continue à agir : Fe^3O^4 et CO redonnent $3FeO + CO^2$; puis les $3FeO$, sous l'action de CO, sont de nouveau ramenés à $Fe^3O^4 + C$ plus ou moins ferrugineux, et ainsi de suite indéfiniment.

On aurait ainsi une sorte d'équilibre conservant le fer au même degré d'oxydation. En même temps il se déposerait indéfiniment autant d'équivalents de carbone ferrugineux qu'il se dégagerait d'équivalents d'acide carbonique; tout se passerait comme si $2CO$ se dédoublaient simplement en $C + CO^2$.

Mais les expériences à l'oxyde de carbone *pur* prouvent qu'il n'en est pas ainsi; l'état d'équilibre n'existe pas. La réduction l'emporte graduellement. Bientôt l'oxyde de fer est en majeure partie réduit à l'état métallique; dès lors le carbone ne se dépose plus (§ XIII).

Par contre, si l'action réductrice de CO est tempérée par l'action oxydante de CO^2, l'oxyde magnétique sera simplement ramené à l'état de protoxyde, et celui-ci peut alors provoquer indéfiniment le dépôt carboné par la réaction simple qu'exprime la formule

$$3FeO + CO = Fe^3O^4 + C,$$

en admettant toujours que le carbone soit uni au fer. C'est là ce qui se passe dans le cas des hélices soumises à l'action d'un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique (§ XIV), et c'est là aussi ce qui a lieu, tout naturellement, lorsqu'on traite du minerai de fer par de l'oxyde de car-

bone, aussi longtemps que le minerai retient encore une proportion appréciable d'oxyde non réduit (§§ VIII à XI).

On retrouve ici, si je ne me trompe, entre l'acide carbonique et l'oxyde de carbone, en présence du fer, une lutte pareille à celle que l'on sait exister entre la vapeur d'eau et l'hydrogène. Seulement, à cause de l'affinité du carbone pour le fer, la réaction se complique ; il se produit du carbone ferrugineux et de l'oxyde magnétique, dès que l'action de l'oxyde de carbone se trouve partiellement tempérée par celle de l'acide carbonique.

Si l'oxyde de carbone agit seul sur le fer pur, il n'y a pas de réaction sensible, à la faible température de 300 à 400 degrés (§§ XIII et XVI).

D'autre part, *si l'acide carbonique est SEUL* en présence du fer, ou même s'il est simplement en excès sensible par rapport à l'oxyde de carbone, le fer sera légèrement oxydé, mais il n'y a pas trace de carbone déposé (§ XVIII).

Enfin, entre ces deux extrêmes, le fer des hélices est à la fois carburé et légèrement oxydé (§ XIV).

Je ferai observer maintenant que si j'ai admis que l'oxyde magnétique, dont nous retrouvons constamment les traces dans le carbone ferrugineux (§§ XII à XIV), provient de la réoxydation du *protoxyde*, c'est tout simplement parce qu'au fond personne ne sait qu'il existe ou non un autre oxyde inférieur; sans cela, la réaction s'expliquerait tout aussi bien avec n'importe quel autre oxyde de fer.

Si, par exemple, on admettait l'existence du sous-oxyde Fe^2O, nous aurions

$$3Fe^2O + 5CO = 2(Fe^3O^4) + 5C,$$

puis

$$2(Fe^3O^4) + 5CO = 3Fe^2O + 5CO^2;$$

en sorte qu'il se formerait toujours autant d'équivalents

d'acide carbonique que d'équivalents de carbone; ce serait encore un simple dédoublement de l'oxyde de carbone, mais évidemment il est plus rationnel de baser la réaction sur l'existence *réelle* du protoxyde que sur celle d'un autre composé purement hypothétique.

En cherchant à m'expliquer la formation du *carbone ferrugineux,* je me suis demandé si l'acide carbonique ne pourrait pas, aussi bien que l'oxyde de carbone, produire ce dépôt. Il fallait examiner, par exemple, la réaction suivante :

$$6FeO + CO^2 = 2Fe^3O^4 + C,$$

peu différente de celle qu'implique la formule

$$3FeO + CO = Fe^3O^4 + C.$$

Or l'expérience ne vérifie pas la première de ces formules.

En faisant agir l'acide carbonique sur du protoxyde de fer, ou, ce qui revient au même, sur du carbonate, il se produit bien de l'oxyde magnétique, mais sans dépôt de carbone ferrugineux.

On a

$$6FeO + CO^2 = Fe^3O^4 + 3FeO + CO;$$

et, s'il y a *excès* de CO^2, non-seulement la réaction de CO sur $3FeO$ ne s'achève pas de la façon ci-dessus indiquée, mais l'acide carbonique en excès oxydera, à son tour, une partie au moins des 3 équivalents de protoxyde de fer, tandis que l'oxyde de carbone restera intact.

Voici les expériences auxquelles je fais allusion.

§ XIX. — *Action de l'acide carbonique sur le protoxyde de fer.*

J'ai opéré sur du fer spathique d'Allevard (Isère), dont j'avais déterminé la composition par une analyse spéciale.

L'échantillon sur lequel j'ai opéré renferme :

FeO	0,515
MnO	0,026
MgO	0,052
CaO	0,003
CO^2	0,389
Quartz	0,015
	1,000

On a exposé $1^{gr},623$ de ce fer spathique, en poudre grenue, pendant deux heures dans une nacelle à l'action de l'acide carbonique pur et sec. La température est maintenue entre 300 et 400 degrés, comme dans les expériences à l'oxyde de carbone. Les grains deviennent rapidement noirs en perdant leur acide carbonique, mais ils conservent leur éclat et la structure cristalline. Vers la fin, les grains les plus voisins du point d'arrivée du gaz passent cependant en partie du noir pur au brun noir foncé. Il semble y avoir là suroxydation partielle, mais la teinte brune est purement superficielle et la suroxydation est au fond peu importante.

	gr
Le minerai calciné pèse	1,098
Soit perte de poids	0,525
Poids primitif	1,623

Les $0^{gr},525$ correspondent, bien entendu, à l'acide carbonique éliminé moins l'oxygène absorbé par les protoxydes de fer et de manganèse. La masse entière s'attache au barreau aimanté et doit par suite être transformée presque entièrement en oxyde magnétique.

Pour vérifier le fait, on traite la matière dans l'appareil Alvergnat par l'acide nitrique faible; il se dégage un peu d'acide carbonique que l'on dose par l'eau de baryte; c'est

l'acide carbonique des carbonates de chaux et de magnésie. Le résidu insoluble est reçu sur deux filtres rigoureusement identiques. On trouve :

	gr
Matière non attaquée.....	0,7705
D'où matière dissoute.....	0,3275
Matière traitée.....	1,0980

L'analyse de la partie dissoute a donné :

	gr
FeO.....	0,220
MnO.....	0,010
MgO.....	0,054
CaO.....	0,005
CO^2.....	0,038
	0,327

L'acide carbonique ne suffit pas pour carbonater entièrement la chaux et la magnésie; une partie du carbonate de magnésie a dû être décomposée sous l'action prolongée d'une température voisine de 400 degrés.

Quant au résidu insoluble, pesant $0^{gr},7705$, on l'a soumis à l'action de l'acide chlorhydrique concentré. La dissolution se fit rapidement, même à froid, sans dégagement d'aucun gaz et sans trace de résidu charbonneux. La liqueur a la teinte rouge brun des sels à base de fer oxydé magnétique, et précipite en noir par la potasse caustique. On filtre, pour séparer le quartz, on suroxyde par l'acide nitrique, et l'on précipite par l'ammoniaque pure. On constate l'absence du manganèse et de la chaux dans la liqueur restante, et y dose la magnésie à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Le précipité de fer et de manganèse est repris par l'acide chlorhydrique, et la séparation opérée par le carbonate de baryte.

On trouve finalement :

	gr
Fe^2O^3	0,7025
Mn^3O^4	0,0355
MgO	0,0304
Quartz	0,0240
Total	0,7924
Soit, en sus du poids de la matière traitée, un excédant de	0,0219
	0,7705

ce qui montre bien que le fer a dû s'y trouver en majeure partie à l'état d'oxyde magnétique.

Si l'on ramène, en effet, le peroxyde en oxyde Fe^3O^4, on trouve pour la partie non soluble dans l'acide nitrique :

	gr	
Fe^3O^4	0,6791	
Mn^3O^4	0,0355	
MgO	0,0304	
Quartz	0,0240	
	0,7690	
Ce qui ne laisse, pour l'oxygène à ajouter à l'oxyde magnétique, que...	0,0015	(correspondant à 0gr,0450 de peroxyde).
	0,7705	

On voit, par ces chiffres, qu'en chauffant vers 300 à 400 degrés, au milieu d'une atmosphère d'acide carbonique, du fer spathique, ou, ce qui revient au même, du protoxyde de fer, celui-ci se transforme en majeure partie en oxyde magnétique. 5 pour 100 seulement ont été amenés à l'état de peroxyde. Nulle trace d'ailleurs de matière charbonneuse.

Ainsi *le protoxyde de fer, pas plus que le fer métallique* (§ XVIII), *ne dépose du carbone ferrugineux par son*

action sur l'acide carbonique. Dans les deux cas, il se produit surtout du fer oxydé magnétique.

Pour contrôler ces résultats, ou plutôt, pour mieux apprécier le rôle tout différent de l'oxyde de carbone, je vais encore citer les expériences faites avec le fer spathique d'Allevard, soumis à l'action de ce gaz.

§ XX. — *Action de l'oxyde de carbone sur le fer spathique d'Allevard.*

Dans une première expérience, on s'est servi d'acide carbonique transformé en oxyde par le charbon incandescent (*fig.* 1, p. 17). On a opéré sur $1^{gr},2595$ pris en poudre grossière. Pendant la première demi-heure, le carbonate se décompose. L'acide carbonique se dégage abondamment; on ne peut plus enflammer le gaz au sortir de l'appareil.

Après cela, les grains gonflent, se gercent et se couvrent de carbone :

	gr
Au bout de deux heures vingt minutes, le minerai pèse.	1,3775
Soit accroissement.....	0,1180
	1,2595

Ainsi donc, il y a augmentation de poids malgré le dégagement de l'acide carbonique. Le volume de la matière a plus que doublé.

On l'a traitée par l'acide chlorhydrique, dans l'appareil Alvergnat. Il se dégage de l'hydrogène mêlé d'une faible dose d'acide carbonique. L'hydrogène isolé mesure 36 centimètres cubes, ce qui implique $0^{gr},090$ de fer métallique (1); et ce fer était plus ou moins carburé, car l'hydrogène dégagé répandait une forte odeur empyreumatique.

(1) La proportion exacte de fer métallique est en réalité un peu plus forte, à cause du fer que dissout directement, sans dégagement de gaz, le sel à base d'oxyde magnétique.

Le résidu insoluble, filtré et grillé à la façon ordinaire, a donné :

	gr
Carbone	0,538
Quartz	0,020
Total	0,558

Dans une autre expérience, faite sur $0^{gr},739$ pendant six heures, le volume a quadruplé, et le poids de la matière réduite et carburée s'est élevé jusqu'à $2^{gr},158$. Dans un troisième essai, on s'est servi d'oxyde de carbone pur, préparé au moyen de l'acide oxalique.

La durée de l'expérience fut de trois heures et demie.

Le minerai brut pesait $1^{gr},3065$.

La matière réduite et carburée $1^{gr},1865$.

Le barreau aimanté l'attirait complétement.

L'acide nitrique faible a donné :

	gr
Résidu insoluble	0,7280
Éléments dissous	0,4585
	1,1865

Après grillage complet, le résidu insoluble est ramené à $0^{gr},420$; c'est un mélange de quartz, de peroxyde de fer et d'oxyde rouge de manganèse. L'acide chlorhydrique a laissé :

	gr
Quartz pur	0,237 (1)
D'où $Fe^2O^3 + Mn^3O^4$	0,183
	0,420

Mais, en présence de l'oxyde de carbone, il n'a pu se former du peroxyde de fer. Par suite, dans le résidu insoluble, tout le fer non dissous par l'acide nitrique est à l'état d'oxyde magnétique.

(1) L'échantillon traité dans cette expérience était plus quartzeux que celui dont j'ai donné l'analyse au § XIX.

En négligeant le manganèse, que je n'ai pas séparé, on aurait :

	gr
Fe^3O^4	0,1769
Quartz	0,2370
Total	0,4139
D'où carbone par différence	0,3141
Poids du résidu insoluble	0,7280

Quant à la dissolution nitrique, elle a donné, en calculant également le manganèse comme fer, ce qui modifie peu le résultat final à cause de la faible différence des deux équivalents :

	gr
FeO	0,4356
MgO	0,0510
CaO	0,0040
Total	0,4906

En comparant ce total aux éléments dissous, dont le poids réel est de $0^{gr},4585$, on voit de suite qu'une partie assez notable du fer a dû être réduite à l'état métallique.

On voit aussi, en rapprochant ces résultats des données du § XIX, que l'action réductrice de l'oxyde de carbone ne se manifeste pas seulement par la présence du fer métallique, mais encore par la proportion beaucoup plus faible du fer oxydé magnétique. Dans le cas de l'acide carbonique, l'oxyde magnétique s'élève au triple du protoxyde, tandis que, sous l'action de l'oxyde de carbone, l'oxyde magnétique n'atteint pas la moitié des poids réunis du protoxyde et du fer métallique.

Il résulte d'ailleurs de cette dernière expérience que le fer spathique se comporte, en présence de l'oxyde de carbone, comme les autres minerais, ou plutôt que le carbone ferrugineux se dépose en réalité plus tôt et plus abondamment dans le cas du fer spathique, à cause de sa facile

réductibilité. A part cela, les réactions sont les mêmes; l'oxyde magnétique se trouve ici, comme ailleurs, constamment mêlé au carbone ferrugineux.

En un mot, les nouveaux faits que je viens de citer confirment la théorie ci-dessus exposée (§ XVIII).

Grâce à l'acide carbonique, l'action réductrice de l'oxyde de carbone est constamment tempérée et le protoxyde peut sans cesse reproduire l'oxyde magnétique. C'est, avec la présence du fer métallique, la condition *sine quâ non* de la formation du carbone ferrugineux.

§ XXI. — *Des causes de la différence d'action de l'oxyde de carbone vers* 300 *à* 400 *degrés et à la chaleur rouge.*

Je viens d'étudier l'action de l'oxyde de carbone sur le fer métallique et l'oxyde de fer, vers la température de 300 à 400 degrés; et dans ce travail j'ai constaté des faits très-différents de ceux que l'on a signalés, depuis longtemps, aux températures élevées. Il me reste à rechercher la cause de ces différences : elle n'est pas difficile à trouver.

D'abord, en ce qui concerne l'action de l'oxyde de carbone sur les minerais de fer, on a vu que le carbone se dépose avant la réduction totale du minerai.

Or, si l'on élève, après le dépôt du carbone, la température jusqu'au rouge, l'oxyde de fer restant réagira forcément sur ce carbone déposé et le brûlera de nouveau. C'est en effet ce qui arrive.

Dans un tube de verre de Bohême j'ai placé, sur une nacelle de platine, du minerai de Rothau partiellement réduit et carburé; puis au delà, dans le même tube, de l'oxyde de cuivre, afin de brûler l'oxyde de carbone provenant de la réaction du carbone ferrugineux sur l'oxygène du minerai. Au travers de ce tube, j'ai fait passer lentement un courant d'azote pur et sec; l'acide carbonique

produit fut recueilli dans un tube taré à fragments de potasse.

Le minerai carburé pesait $1^{gr},8095$. On a d'abord chauffé seul l'oxyde de cuivre au milieu de l'azote pour en chasser l'humidité, et le tube à fragments de potasse ne fut taré qu'à la suite de cette opération préliminaire.

	gr
L'expérience a donné, pour l'acide carbonique produit.....	0,1910
Ce qui correspond à carbone.....	0,0521
D'autre part, le minerai fut ramené à.....	1,6825
Ce qui donne pour C + O éliminés.....	0,1270
Soit poids primitif.....	1,8095

Ce chiffre de $0^{gr},1270$, rapproché des $0^{gr},0521$ de carbone brûlé et des $0^{gr},1910$ d'acide carbonique produit, montre que la presque totalité du carbone ferrugineux a dû être éliminée sous forme d'oxyde de carbone; et, en effet, à la fin de l'expérience, l'oxyde de cuivre se trouvait réduit, dans le tube de Bohême, sur une longueur de plus de 3 centimètres.

Il est, par suite, évident qu'au rouge vif l'action réductrice de l'oxyde de carbone est trop énergique pour permettre son dédoublement en oxygène et carbone, par la réoxydation momentanée de $3FeO$ en Fe^3O^4, et cela malgré la présence du fer métallique.

J'ai tenu, au reste, à vérifier directement le fait, en traitant au rouge du minerai de Rothau dans une atmosphère d'oxyde de carbone pur, extrait comme toujours de l'acide oxalique (1).

Le minerai traité pesait $1^{gr},496$. On a chauffé jusqu'à ramollissement du verre de Bohême. Pendant la première

(1) Je dois dire que M. Bell avait aussi constaté (p. 84 de son Mémoire spécial) que l'oxyde de carbone ne fournit plus de carbone velouté dès que la température atteint le rouge.

demi-heure, la réduction est tellement rapide que le gaz ne peut plus être enflammé à la sortie du tube de verre. C'est alors que le peroxyde se transforme en oxyde magnétique. Plus tard, la réduction marche plus lentement; le mélange gazeux s'enflamme facilement à l'issue du tube.

	gr
Au bout de 1^h45^m, le minerai pèse.	1,3655
Soit perte.....	0,1305
Poids du minerai brut.. .	1,4960

Le minerai réduit fut partagé en deux :

L'une des moitiés, pesant $0^{gr},7485$, a été soumise, au rouge, à un courant d'oxygène sec, pour y doser le carbone par combustion.

Il ne s'est formé que $0^{gr},0050$ d'acide carbonique, provenant de $0^{gr},0014$ de carbone déposé.

L'autre moitié, pesant $0^{gr},617$, a été traitée par l'acide chlorhydrique, qui laissa à peine quelques flocons noirs de silice légèrement colorée par des traces de carbone.

Ainsi, au rouge vif, le dépôt se réduit à de faibles traces; la réaction est différente; il ne peut plus y avoir réoxydation du protoxyde de fer par le dédoublement de l'oxyde de carbone. La seule affinité en jeu est celle du carbone pour le fer métallique. Cela semble du moins résulter de l'expérience déjà citée de M. Margueritte, qui est parvenu à cémenter le fer au rouge intense, par l'action prolongée de l'oxyde de carbone.

§ XXII. — *Expériences antérieures du docteur Stammer et application des faits constatés dans nos expériences à la théorie générale des hauts fourneaux.*

Ce qui précède m'amène à rappeler l'expérience du docteur Stammer, déjà mentionnée en tête de ce Mémoire. Elle est intéressante, parce qu'elle a été faite dans des con-

ditions de température qui semblent intermédiaires entre celles où j'ai opéré et le rouge intense des essais de M. Margueritte. Je traduis textuellement la portion du Mémoire des *Annales de Poggendorf*, t. LXXXII, qui se rapporte à l'action de l'oxyde de carbone sur l'oxyde de fer et le fer métallique. Le gaz provient de la réaction de l'acide sulfurique sur l'oxalate de potasse, et la matière qu'il s'agit de soumettre à l'action de l'oxyde de carbone est placée dans une boule de verre chauffée à l'aide d'une lampe de Berzélius :

« L'oxyde de fer se comporte d'une façon remarquable; il est réduit en fer, mais en même temps il se forme un *carbure* de fer par la décomposition de CO, sous l'action du fer, en C et CO^2.

» J'ai reconnu cette réaction non-seulement parce que la diminution de poids n'était pas égale à celle qui devait correspondre à la réduction complète, mais encore par l'odeur d'hydrogène carboné qui se dégage, et le résidu noir que l'on obtient, lorsqu'on dissout la matière par l'acide chlorhydrique.

» Pour étudier le phénomène d'une façon plus sérieuse, je dirigeai l'expérience de la façon suivante.

» On réduisit par l'hydrogène $1^{gr},0212$ d'oxyde de fer pur qui donna $0^{gr},7069$ de fer métallique.

» Ce fer fut chauffé (*geglüht*) pendant huit jours dans la boule de verre, sous l'action d'un courant d'oxyde de carbone. On pesait la matière de temps en temps, pour constater les changements produits.

» Il y eut non-seulement accroissement de poids, mais encore foisonnement considérable, de telle façon qu'à la fin la boule entière se trouvait remplie d'une poudre fine d'un beau noir velouté.

» L'accroissement de poids était de $0^{gr},4965$, soit 70,25 pour 100, et la matière renfermait 41,2 pour 100 de carbone.

» En cassant la boule on trouva deux substances : l'une, gris de fer et frittée, couvrait les parois; l'autre, pulvérulente et d'un noir velouté, remplissait l'intérieur.

» Dans la première, je déterminai le fer; dans la seconde, le carbone.

» J'ai trouvé, dans la matière frittée grise :

Fer	95,95
Carbone	4,05
	100,00

dans la substance veloutée noire :

Fer	22,50
Carbone	77,50
	100,00

» Je n'ai pu trouver de formule pour exprimer ces rapports et je n'oserais affirmer que la seconde de ces substances est un composé chimique. »

Le docteur Stammer termine en observant que « le fait en question doit paraître important au point de vue de la *théorie des hauts fourneaux*. »

Je ferai suivre ces lignes de quelques observations.

La première, c'est que la température, qui n'est pas indiquée, n'a pu dépasser le rouge faible au contact même du verre, puisque la boule, chauffée par une simple lampe à esprit-de-vin, ne fut pas déformée. Le docteur Stammer assure d'ailleurs qu'il n'a pu réduire l'oxyde de zinc, ce qui aurait eu lieu si la chaleur eût pu atteindre le rouge vif. Ainsi, au centre et vers le haut de la boule, la température ne devait guère excéder celle du rouge faible, soit à peu près 600 à 700 degrés centigrades. Par suite, les conditions de l'essai en question se rapprochent beaucoup plus de celles où je me suis placé que de celles qu'a choisies M. Margueritte. Il est évident aussi, d'après les obser-

vations de M. H. Sainte-Claire Deville, que le fer sur lequel a opéré le docteur Stammer ne devait, pas plus que mes hélices, être entièrement exempt d'oxygène; donc il n'est pas permis non plus de conclure de son expérience que l'oxyde de carbone a été décomposé *par la seule action du fer métallique*.

La seconde observation concerne la *nature* du dépôt. Le docteur Stammer distingue deux dépôts : l'un *fritté*, de couleur grise, attaché aux parois du verre; c'est un véritable *carbure de fer* à 4 pour 100 de carbone, sorte d'éponge aciéreuse ou de fonte de fer simplement ramollie, dont on peut aisément se rendre compte en songeant à la longue durée de l'essai et à la température peu élevée de la carburation.

Le second dépôt se rapproche, par son aspect et sa composition, du *carbone ferrugineux* de mes propres expériences sur les hélices. S'il est plus riche en fer, cela doit provenir d'un mélange inévitable des deux dépôts et de l'état pulvérulent du fer métallique qui a servi à l'expérience du docteur Stammer. Cela est si vrai que le carbone ferrugineux dû à mes essais de réduction du minerai de Rothau est encore plus riche en fer. Il renferme, d'après les analyses des §§ XII et XIII, au delà de 60 pour 100 de fer métallique.

Enfin, la troisième observation est relative à la remarque du docteur Stammer, que le fait en question pourrait avoir de l'importance quant à la *théorie des hauts fourneaux*. C'est aussi l'avis de M. L. Bell, mais ce dernier en exagère la portée. Voici, à ce sujet, la théorie de l'habile métallurgiste de Clarence-Works. Il admet que le minerai subit, dans le haut des fourneaux, la réduction et la carburation que nous venons de constater dans nos appareils, et suppose, de plus, que « ce minerai parviendra à la zone de fusion tout réduit et tout *imprégné* de carbone (*its pores infiltrated*); enfin que ce carbone est précisément celui qui

déterminera la fusion du fer ou, en d'autres termes, la formation de la fonte » (p. 23, 58 et 59 du Mémoire précité, *On the development*, etc.).

Or, d'après mes expériences, cela est impossible. D'abord, le minerai ne séjourne pas assez longtemps dans la partie élevée des hauts fourneaux pour que le carbone puisse s'y déposer en très-forte proportion. A peu de mètres au-dessous du gueulard des hauts fourneaux au coke, les matières deviennent incandescentes; le dépôt de carbone cesse dès lors, et peu après commence la réaction du carbone pulvérulent sur l'oxyde de fer non encore réduit, en sorte que, bien avant la zone de fusion, tout le carbone d'abord déposé doit de nouveau se trouver brûlé. Évidemment le rôle de ce carbone se borne à faciliter la réduction du minerai par l'état de division et de mélange intime du carbone et de l'oxyde de fer. De plus, ce charbon pulvérulent est éminemment propre à retransformer sans cesse l'acide carbonique en oxyde de carbone et à accroître ainsi l'énergie réductrice du courant gazeux des hauts fourneaux.

On peut remarquer aussi que, dans les usines où le minerai est chargé en très-gros fragments, comme en Angleterre, le centre de ces blocs reste assez longtemps relativement froid, en sorte que, dans ce cas, ainsi que le remarque M. Bell, le dépôt de carbone peut se continuer jusqu'à une distance assez grande du gueulard.

A l'occasion des dépôts charbonneux que produit l'oxyde de carbone par son action sur le fer plus ou moins oxydé, je présenterai enfin deux autres observations.

La première, c'est que le dédoublement de l'oxyde de carbone se fait avec dégagement de chaleur. Par kilogramme de carbone déposé, il se produit 3134 calories. En effet, lorsque le carbone forme de l'oxyde de carbone, chaque unité de poids dégage 2473 calories; donc la chaleur développée par la formation de 2 CO est de $2 \times 2473 = 4946$ calories, tandis que la formation de

$C + CO^2$ correspond à la chaleur produite par 1 kilogramme de carbone transformé en acide carbonique, soit 8080 calories. Le dédoublement de $2CO$ en $C + CO^2$ développe ainsi $8080 - 4496 = 3134$ calories.

Il suit de là que, dans la partie supérieure des hauts fourneaux, où ce dédoublement se réalise, il y a chaleur produite; et de cette circonstance il résulte, comme le fait remarquer M. Bell, qu'à partir d'une certaine limite toute surélévation des hauts fourneaux ne correspond plus à un abaissement de température des gaz du gueulard, et devient par cela même sans avantage appréciable.

Voici ma seconde observation : le *carbone ferrugineux* est un véritable composé de carbone et de fer, puisque toutes les parcelles, quelque menues qu'elles soient, sont attirées par le barreau aimanté. La proportion de fer y est de 5 à 7 pour 100, mais en réalité il se pourrait bien qu'elle fût un peu moindre, car on ne peut guère admettre que la matière analysée n'ait pas retenu, à l'état de mélange, quelques écailles et filaments de fer trop menus pour être séparés d'une façon parfaite par voie de triage. Or ce carbone, comme le graphite, est inattaquable par l'acide nitrique faible; il diffère du carbone que renferme l'acier : c'est une sorte de graphite *amorphe*.

D'autre part, on sait que souvent les graphites renferment du fer; de Saussure a trouvé 4 pour 100 de fer dans le graphite naturel, et Gahn jusqu'à 7 pour 100 dans le graphite artificiel. A la vérité, on admet que ce fer n'y est pas nécessaire, qu'il est simplement *mélangé* d'une façon accidentelle au graphite pur.

Cependant on pourrait se demander si certains graphites n'auraient pas été formés dans le sein de la terre par un procédé analogue à celui que nos expériences ont réalisé en petit. Le noyau central a dû fournir, à certains moments, de l'oxyde de carbone aussi bien que de l'acide carbonique; or ce gaz ne devait-il pas produire du *carbone*

ferrugineux, en réagissant sur l'oxyde de fer de la croûte solide du globe? Je me borne à poser la question et me hâte de résumer les conclusions moins hasardées que l'on peut tirer du présent travail (1).

§§ XXIII. — *Résumé et Conclusions.*

1° En faisant passer de l'oxyde de carbone sur du minerai de fer, porté à la température de 300 à 400 degrés, l'oxyde de fer est progressivement réduit, à partir de la surface extérieure de chaque fragment. Or, dès qu'une portion quelconque de la croûte externe de ces morceaux se trouve ainsi amenée à l'état métallique, le minerai se fissure dans tous les sens, foisonne beaucoup et se couvre de carbone pulvérulent. Cette réaction se produit d'ailleurs, quel que soit le mode de préparation de l'oxyde de carbone (§§ III à X).

2° A mesure que la réduction approche de son terme, le dépôt charbonneux devient moins abondant, et cesserait même de se produire très-probablement, à partir du moment où l'oxyde de fer est complétement réduit, si toutefois cette réduction *absolue* pouvait se réaliser dans les conditions de nos expériences. En tout cas il faudrait pour cela un temps fort long (§§ XI à XIII).

3° En faisant passer de l'oxyde de carbone sur du fer métallique, à la température de 300 à 400 degrés, ce fer se

(1) Depuis que ces lignes ont été écrites, M. Berthelot a eu la bonté d'examiner mon carbone ferrugineux (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 494). En le soumettant au mélange de chlorate de potasse et d'acide nitrique fumant, il n'a obtenu que des traces d'oxyde graphitique, et a conclu de là que ce carbone ferrugineux ressemblait plus au carbone de l'acier qu'au graphite proprement dit. Ce n'est ni du graphite naturel, ni du graphite hexagonal de la fonte. Mais, d'autre part, il est pourtant certain que ce carbone ferrugineux est moins soluble dans l'acide nitrique faible que celui de l'acier; il semble donc être une sorte d'intermédiaire entre le carbone de l'acier et le graphite de la fonte.

couvre également de carbone pulvérulent, dès que l'action réductrice de l'oxyde de carbone se trouve *particllement tempérée*, soit par la présence d'une faible proportion d'acide carbonique, soit par celle d'une source quelconque d'oxygène pouvant transformer en acide carbonique une minime partie de l'oxyde de carbone lui-même (§ XIV).

4° Par contre, l'oxyde de carbone pur et sec abandonnera au fer métallique d'autant moins de carbone que ce dernier sera plus complétement exempt de tout mélange d'oxyde, en sorte que la réaction serait probablement nulle vers 300 à 400 degrés, si l'expérience pouvait être faite sur du fer *absolument privé de tout mélange d'oxyde* (§§ XV à XVII).

5° Le carbone pulvérulent qui se dépose, soit sur les minerais au moment de leur réduction, soit sur le fer métallique lorsque l'oxyde de carbone agit de concert avec une faible dose d'acide carbonique, est une sorte de *carbone ferrugineux*, un véritable composé de carbone et de fer, tenant au maximum 5 à 7 pour 100 de fer métallique, sorte d'intermédiaire entre le carbone de l'acier et le graphite hexagonal de la fonte grise.

Enfin, ce carbone ferrugineux renferme toujours aussi une faible dose de *fer oxydé*, en majeure partie *magnétique*, dont le rôle semble essentiel dans la réaction qui provoque le dépôt de ce carbone (§§ XII à XIV).

6° L'acide carbonique agit comme oxydant sur le fer. Mais à la température de 300 à 400 degrés, l'action est peu intense. Il ne se produit qu'une faible dose, en proportions variées, de peroxyde, oxyde magnétique et protoxyde de fer, et ces oxydes ne sont jamais accompagnés d'un dépôt de carbone.

7° La formation du *carbone ferrugineux* est le résultat d'une sorte de dédoublement de l'oxyde de carbone, 2 CO se transformant en $CO^2 + C$; mais cette réaction ne se produit, en dernière analyse, jamais *directement*. Il faut,

pour qu'elle se manifeste, la *présence simultanée du fer métallique et du protoxyde de fer :* le fer métallique pour fixer le carbone; le protoxyde de fer, pour retenir momentanément l'oxygène.

Mais cette réoxydation passagère du protoxyde, qui s'oppose par cela même à sa réduction finale, ne peut se produire que si l'action réductrice de l'oxyde de carbone est *partiellement tempérée* par l'acide carbonique. C'est, je le répète, la condition *sine quâ non* du dépôt de carbone. Cette double réaction se trouve exprimée par les formules

$$3FeO + CO = Fe^3O^4 + C \text{ (ce carbone étant uni au fer)}$$

et

$$Fe^3O^4 + CO = 3FeO + CO^2,$$

et ainsi de suite indéfiniment, pourvu que l'oxyde de carbone soit toujours tempéré, dans son action réductrice, par une certaine dose d'acide carbonique.

En un mot, l'oxyde de carbone *pur* n'est pas dédoublé par le fer absolument privé de tout élément oxydé. De même, l'acide carbonique, s'il agit *seul* sur le fer, ne fournit pas davantage du carbone ferrugineux. Enfin les *deux gaz réunis*, pourvu que l'oxyde de carbone soit en excès, produisent en abondance du *carbone ferrugineux*, par leur action simultanée sur le fer métallique à la température faible de 300 à 400 degrés C. (§ XVIII).

8° Le fer spathique, ou le protoxyde de fer, est rapidement transformé en oxyde magnétique sous l'action de l'acide carbonique, et cela sans aucun dépôt de carbone, tandis que l'oxyde de carbone, dans les mêmes circonstances, dépose promptement beaucoup de carbone ferrugineux (§§ XIX et XX).

9° Si, dans les expériences qui donnent du carbone ferrugineux, on élève la température jusqu'au rouge vif, le dépôt de carbone cessera aussitôt; bien plus, le carbone

antérieurement déposé sera de nouveau brûlé, si, du moins, il se trouve encore en présence d'une proportion suffisante d'oxyde de fer non réduit.

Sous ce rapport, les réactions sont tout autres à la température de 300 à 400 degrés et au rouge vif (§ XXI).

10° Au point de vue de la théorie des hauts fourneaux, il est à remarquer que le carbone doit se déposer sur le minerai dans la partie supérieure des fourneaux, et que ce carbone pulvérulent, par son mélange intime avec l'oxyde de fer, doit faciliter, dans les régions moyennes des hauts fourneaux, la réduction ultérieure du minerai et celle de l'acide carbonique.

En tout cas, par suite de cette réaction, le carbone déposé sera de nouveau brûlé avant de parvenir à la zone de fusion (§ XXII).

11° Le dédoublement de l'oxyde de carbone se fait avec développement de chaleur. A chaque kilogramme de carbone déposé correspond un dégagement de 3134 calories.

NOTE COMPLÉMENTAIRE

CONCERNANT L'ACTION DE L'OXYDE DE CARBONE SUR LE FER PULVÉRULENT (1).

D'après les expériences ci-dessus mentionnées, l'action de l'oxyde de carbone est presque nulle sur le fil de fer, à la température de 400 degrés, si du moins le fer est pur et l'oxyde de carbone entièrement purgé de tout mélange d'acide carbonique ou d'oxygène libre.

Mais on peut se demander s'il en est ainsi du fer *pulvérulent* ou *spongieux*, réduit à basse température. La réponse peut se déduire des expériences rapportées et discu-

(1) Ces expériences ont été faites depuis la présentation de mon Mémoire à l'Académie des Sciences, en juillet 1871.

tées aux §§ XIII et XVII, où l'on voit que le dépôt de carbone s'arrête dès que la réduction de l'oxyde de fer par CO a atteint ses dernières limites. Mais il était nécessaire de répéter l'expérience sur le fer préparé par la méthode suivie par M. Caron.

J'ai donc dissous du fil de fer de carde dans de l'acide chlorhydrique pur, précipité l'oxyde par l'oxalate d'ammoniaque, lavé, séché et grillé l'oxalate de fer, enfin réduit le peroxyde de fer par l'hydrogène pur et sec à basse température, puis soumis ce dernier à l'action de l'oxyde de carbone pur. Pour éviter la présence de l'oxygène ou de l'acide carbonique, j'ai modifié mes appareils de la façon suivante et réalisé ainsi, d'une autre manière, les expériences nouvelles dont j'exposai la marche dans le § XVII.

L'acide carbonique a été préparé dans l'appareil à pression et marche constante de M. H. Sainte-Claire Deville; il fut séché sur de la pierre ponce sulfurique, puis transformé en CO sur du charbon de bois fortement calciné. Au delà du tube de porcelaine, l'acide carbonique non réduit était retenu par une éprouvette tubulée, remplie de fragments de potasse; et, par surcroît de précautions, on fit passer ensuite le gaz CO sur un paquet de gros fil de fer de $0^{m},25$ de longueur, chauffé au rouge vif sur un appareil à gaz, dans un tube de verre de Bohême enveloppé d'une feuille de cuivre (1). Au delà du fil de fer ainsi chauffé, venait un tube en U à potasse pour retirer l'acide carbonique qui aurait pu résulter de l'action CO sur le fer insuffisamment chauffé sur quelques points. Venait ensuite la boule de fer contenant le fer réduit, et au delà le dernier tube taré en U, avec potasse, pour doser l'acide carbonique formé par le dédoublement de l'oxyde de carbone.

D'autre part, la réduction du peroxyde de fer se faisait

(1) C'est le procédé d'épuration auquel a eu recours M. H. Sainte-Claire Deville. (*Voir* son Rapport sur mon Mémoire.)

par l'hydrogène dans la même boule convenablement tarée, et l'on pouvait, sans interruption et sans aucune rentrée d'air, brusquement substituer le courant de CO au courant d'hydrogène. Cette précaution était indispensable, car, dans une première expérience, j'ai constaté la réoxydation rapide du fer pulvérulent sous l'action de l'air extérieur.

Voici les données d'une première expérience :

	gr
Poids de la boule de verre, contenant le peroxyde de fer et remplie de gaz hydrogène.....	14,818
Poids de la boule vide, également chargée d'hydrogène.....	14,092
Poids de Fe^2O^3....	0,726

	gr
Après sept heures de réduction, à une température inférieure au rouge sombre, on trouve.....	14,601
Poids de la boule vide.....	14,092
Matière réduite.....	0,509
Oxygène enlevé.....	0,217
Poids de l'oxyde.....	0,726

	gr
Le lendemain on traite encore par l'hydrogène et l'on trouve	14,6005
D'où oxygène enlevé.....	0,2175

Or, $0^{gr},726 \times 0,3 = 0^{gr},2178$, en sorte que la différence entre l'oxygène théorique et l'oxygène trouvé est de $0^{gr},0003$ seulement. Mais il en résulterait pourtant que le fer pulvérulent retenait encore des traces d'oxygène.

Quoi qu'il en soit, on a fait agir alors l'oxyde de carbone :

	gr
Le tube à potasse pèse, rempli de CO.....	211,850
Après deux heures, on trouve.....	211,945
Ce qui donne pour CO^2 retenu.....	0,095
Après quatre heures et demie, le tube pèse.....	221,975
Ce qui donne encore CO^2.....	0,030
Soit en tout.....	0,125

correspondant à $0^{gr},034$ de carbone.

	gr
D'autre part, la boule à fer pulvérulent, remplie d'hydrogène *à froid*, pèse.....	14,6290(1)
Ce qui donne comme augmentation.....	0,0285
Poids antérieur.....	14,6005

Or, puisque le carbone calculé d'après CO^2 est un peu supérieur à celui trouvé directement, il faut qu'une partie de ce CO^2 provienne d'une autre source que du simple dédoublement de CO^2.... En appliquant donc la formule du § VI, et posant p, poids de CO^2. égal à $0^{gr},125$, et $n - m$, différence entre le carbone déposé et l'oxygène enlevé, égal à $0^{gr},0285$, on trouve pour le carbone retenu par le fer $0^{gr},031$, et pour l'oxygène enlevé $0^{gr},003$.

En tout cas, l'on voit que le carbone déposé (que ce soit $0^{gr},0285$ ou $0^{gr},031$) est très-faible, et doit être dû, *au moins en partie*, à la faible proportion d'oxygène que le fer retenait encore. Ce qui semble d'ailleurs indiquer que l'action du *fer métallique* proprement dit est réellement faible, c'est que, dans l'expérience que je viens de citer, il s'est formé $0^{gr},095$ de CO^2 pendant les deux premières heures, et seulement $0^{gr},030$ pendant les deux heures suivantes, ce qui s'accorde parfaitement avec les observations du § XIII.

De plus, dans une autre expérience, faite de la même manière sur du fer provenant de $1^{gr},065$ d'oxyde, tour à tour réduit à basse température par H et CO, ce métal n'a plus fixé, pendant trois heures et demie d'action de CO pur, que $0^{gr},005$ de carbone. Enfin, en opérant de la même façon sur du fer oligiste de Rothau, je suis arrivé à des résultats identiques.

Je dois faire observer aussi que le fer pulvérulent obtenu dans ces diverses expériences n'est pas *mêlé* de carbone

(1) On a également fait passer l'hydrogène *à chaud* sur la matière, mais sans produire le moindre changement de poids.

ferrugineux d'une façon appréciable. La petite dose de carbone fixé l'est plutôt par une sorte de *cémentation*; mais alors le dédoublement de CO s'arrête dès que le fer métallique est saturé de carbone à la température à laquelle on opère. Le même phénomène se produit en opérant sur du fil de fer, mais d'une façon moins prononcée. La décomposition de CO est alors presque insensible. En tout cas, c'est un phénomène tout autre que celui de CO sur l'oxyde de fer, et l'on peut affirmer que l'oxyde de carbone ne forme du carbone *ferrugineux*, par son action sur le fer métallique compacte ou pulvérulent, que lorsque l'oxyde de carbone se trouve en présence d'un peu d'oxygène, d'oxyde de fer, ou d'acide carbonique.

NOTE SUR LA THÉORIE DE L'AFFINAGE DE LA FONTE;

PAR M. LE CHATELIER,
Ingénieur des Mines.

Les progrès les plus récents apportés à la fabrication du fer et de l'acier ont montré de la façon la plus claire que l'agent principal, on peut même dire unique, de l'affinage de la fonte est l'oxyde de fer, soit produit par l'oxydation même du métal, soit introduit dans l'opération comme réactif, sous forme de silicate de fer (scories, battitures, etc.), ou sous forme de minerai de fer, souvent même sous les deux formes réunies.

Dans le *puddlage bouillant*, qui est devenu d'un usage général depuis une trentaine d'années, la sole d'un four à puddler est disposée en forme de bassin, lequel est constitué au moyen de plaques de fonte refroidies extérieurement et garnies intérieurement de matières ferrugineuses riches en fer (riblons grillés, battitures, scories riches, minerai de fer riche ou alumineux).

La fonte à affiner, placée sur cette sole, se ramollit au point de s'égrener sous le choc du ringard et se liquéfie; elle s'oxyde en partie jusqu'au moment où toute la masse à base d'oxyde de fer est elle-même fondue, et forme un bain liquide qui la recouvre et la protége contre l'action oxydante de la flamme.

Pendant cette première période de liquéfaction, le carbone ne se brûle que peu ou point, ainsi que des expériences contemporaines de M. Lass en France, et de MM. Crace-Calvert et Richard Johnston en Angleterre, l'ont démontré. Une partie du fer, du manganèse et du silicium s'oxydent avant que la décarburation commence, et la fonte s'enrichit en carbone en proportion du déchet qu'elle subit dans cette première période.

La décarburation par l'oxydation du carbone ne commence même que lorsque le métal est complétement soustrait à l'action directe de l'air pour une couche de scories liquides, résultant de la fusion des matières ferrugineuses oxydées, introduites dans le four au commencement de l'opération, ou qu'on y ajoute même pendant qu'elle est en cours.

Le raffinage pour acier de M. W. Siemens, par la réaction du minerai de fer sur la fonte, montre encore d'une façon plus nette comment les choses se passent. Dans un four à gaz à chaleur regenérée, on fond ou l'on apporte liquides 5000 kilogrammes de fonte; sur le bain, on projette à plusieurs reprises environ 1000 kilogrammes de minerai riche et fusible. L'affinage se fait, jusqu'à décarburation complète, par le contact de l'oxyde de fer fondu, plus ou moins silicaté, sans qu'il soit nécessaire de brasser le bain, la fonte étant d'ailleurs complétement soustraite à l'action de la flamme.

C'est à M. Chevreul qu'on doit l'exacte interprétation des actions chimiques qui se produisent dans l'affinage de la fonte. Dès l'année 1819, il a fait ressortir ce qu'il y avait

de peu fondé dans les théories de l'affinage qui avaient cours à cette époque, et qui admettaient la combustion directe du carbone par l'oxygène de l'air. Les citations suivantes montreront que M. Chevreul n'a négligé aucune occasion de redresser cette idée, dont les récents progrès de la métallurgie ont mis l'inexactitude en parfaite évidence, comme on vient de le montrer.

Voici, en effet, plusieurs extraits des écrits de M. Chevreul :

1° 1820. — Tome XVII du *Dictionnaire des Sciences naturelles*, 1819; p. 228 :

« L'opinion émise dans la plupart des ouvrages qui parlent de l'affinage de la fonte, qu'une partie du charbon de la fonte est brûlée par l'air atmosphérique que les soufflets portent sur la surface de la fonte, ne nous paraît pas suffisamment prouvée; car, à cette haute température, le fer se brûlant très-facilement et le carbone ne se trouvant dans la fonte que dans une faible proportion, n'arrive-t-il pas qu'il doit y avoir plus de fer brûlé que de carbone; qu'en conséquence, l'air ne doit pas contribuer à diminuer la proportion du carbone par rapport au fer? (1). »

2° 1829. — *Chimie appliquée à la teinture*, 14e leçon, 1829; p. 56.

« La fonte cassée en morceaux est placée dans une cavité (du fourneau) de forme cubique, dans laquelle on a mis préalablement de la poussière de charbon bien battue; elle est entourée de charbon de bois, on dirige un fort courant d'air sur la matière; la fonte se liquéfie, une portion du laitier la recouvre à l'état de scories, qu'on met de côté; une partie de la fonte s'oxyde par le contact de l'air; du charbon s'en dégage à l'état d'acide carbo-

(1) *Note de M. Chevreul.* — Dans le tome XVI du même Ouvrage, cette opinion est déjà exprimée dans les termes suivants, p. 356 (il s'agit de la préparation de l'acier dit *naturel* ou *de fusion*) : « On prétend que cette » partie du charbon de la fonte est encore brûlée par l'air qu'il reçoit de » la tuyère; aussi, cela nous paraît difficile à croire sans admettre qu'une » proportion de fer plus grande est brûlée elle-même. »

nique; du silicium, du calcium se brûlent, ainsi qu'une portion du fer même. Quant à l'oxyde de ce métal et au carbone qui sont dans l'intérieur de la fonte, il n'est pas douteux qu'ils y réagissent de manière à donner du fer et de l'acide carbonique. »

3° 1833. — *Journal des Savants*, année 1833; p. 202.

« La plupart de ces procédés ne diffèrent que très-peu les uns des autres. M. Karsten, considerant avec raison l'affinage à l'allemande comme le prototype de tous les autres, l'a décrit avec de grands details.

» En definitive, dans tous ces procédés, une portion du carbone de la fonte est brûlée directement par le vent du soufflet, et une autre l'est par l'oxygène de l'oxyde de fer, soit que celui-ci ait été ajouté à la fonte, soit qu'il ait été produit directement par l'oxygène atmospherique, et le fer de la couche exterieure de la fonte: mais, pour que ce dernier effet ait lieu, il faut que la couche exterieure soit, par le brassage, mise en contact avec les couches interieures. Si l'on se rappelle maintenant que la decarburation de la fonte s'opere sous le vent d'un soufflet, au milieu du charbon, il devient evident que les ouvriers qui affinent par ce mode doivent être extrêmement exercés pour ne pas brûler trop de fer lorsqu'ils exposent la fonte au vent du soufflet, pour bien mêler toutes les parties de la fonte, afin que la decarburation des couches interieures ait lieu par l'oxyde de fer des couches superficielles; et enfin pour eviter que le fer decarburé absorbe de nouveau carbone au combustible qui se trouve alentour.

» Mais on n'apprecierait pas completement l'effet des courants d'air auquel la fonte est exposée dans ces feux de forge, si l'on n'approfondissait pas davantage les diverses periodes de cet affinage.

» Il se produit d'abord, en outre de l'acide carbonique, une scorie riche en silice, en acide phosphorique, en protoxyde de manganèse, et pauvre en oxyde de fer.

» A mesure que l'operation avance, la proportion de l'oxyde de fer augmente relativement à la silice, à l'acide phosphorique, au protoxyde de manganèse.

» Conséquemment, au commencement de l'operation, le fer

étant moins disposé à se brûler que les corps étrangers qui y sont alliés et qui en diminuent les bonnes qualités, la fonte éprouve une véritable purification.

» Conséquemment encore, les premières scories, abondantes en silice et pauvres en oxyde de fer, ne sont point convenables comme les dernières pour être brassées avec la fonte pour la décarburer; et en effet la prédominance de la silice s'oppose à ce que le protoxyde de fer qu'elle sursature cède son oxygène au carbone de la fonte; il faut, pour produire cette décarburation, un oxyde de fer libre, ou à l'état de sous-silicate avec le plus grand excès de base possible; la décarburation de la fonte opérée par ce moyen a l'avantage de donner lieu à une réduction d'oxyde de fer en métal, qui s'ajoute à celui de la fonte. »

Quand on remonte à la première édition de la métallurgie de Karsten, publiée à Halle, en 1816, on ne peut pas douter que la remarque si judicieuse de M. Chevreul, consignée par lui, dès 1820, dans le *Dictionnaire des Sciences naturelles*, et développée dans ses cours publics et dans ses écrits, n'ait été le point de départ de la théorie actuelle qui fait jouer à l'oxyde de fer le rôle principal dans l'affinage de la fonte.

A l'occasion de l'affinage de la fonte, Karsten s'exprimait ainsi, § 885 :

« La préparation du fer en barres n'a pas lieu par extraction immédiate des minerais du fer, mais on commence d'abord par produire de la fonte au moyen des minerais, et celle-ci est appliquée à la production du fer, de telle sorte que la séparation du carbone de la fonte doit être opérée par combustion et conséquemment par accès de l'oxygène. Cette séparation du carbone, ou affinage de la fonte, a lieu soit dans des foyers (ou feux), soit dans des fours à reverbère.

» Ces fours à reverbère ne diffèrent pas sensiblement de ceux dans lesquels on fond la fonte de moulage; l'oxygène y est amené au contact du fer fondu par le tirage naturel, au lieu d'être lancé au moyen de la soufflerie par la tuyère; il enflamme le combus-

tible, et, par la combustion de celui-ci, il produit la fusion de la fonte, en même temps qu'il opère sa décarburation. »

C'est seulement dans sa seconde édition, tome IV, qui porte la date de 1828, que Karsten fait jouer un rôle à l'oxyde de fer comme agent de la décarburation de la fonte. On lit, en effet, au § 1098 :

« La séparation du carbone de la fonte doit être opérée par combustion, conséquemment par l'accès de l'oxygène, ou par l'action du fer réoxydé (scorifié) sur le métal carburé. »

Dans la description du travail au four à reverbère, l'auteur ajoute :

« L'oxygène y pénètre par le tirage naturel sur le fer fondu ou ramolli par la haute température...; il enflamme le combustible et par sa combustion détermine la fusion de la fonte, son oxydation partielle, et, par suite, doit opérer sa décarburation. »

La comparaison des termes des deux rédactions montre le changement qui s'est produit dans les idées de l'auteur sur la théorie de l'affinage depuis la publication de sa première édition.

COMPOSITION ET CHALEUR DE COMBUSTION DES LIGNITES;

PAR MM. A. SCHEURER-KESTNER ET CH. MEUNIER.

Nous devons à l'obligeance de M. Grüner les échantillons de lignite sur lesquels ont porté nos expériences. Pour déterminer leur chaleur de combustion, nous nous sommes servis du calorimètre à combustion vive de MM. Favre et Silbermann, dont nous avions fait usage dans nos recherches sur la combustion de la houille (1).

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXI, p. 436, et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVII, p. 659 et 1092; t. LXVIII, p. 688; t. LXIX, p. 410; t. LXXIII, p. 1061.

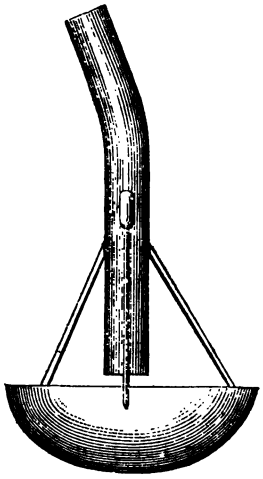
La combustion du lignite dans le calorimètre présente de sérieuses difficultés provenant de ce que cette substance brûle avec une flamme fuligineuse, même dans une atmosphère riche en oxygène, et qu'il se dégage toujours des quantités appréciables de produits empyreumatiques qui, échappant à la combustion, viennent se condenser dans le serpentin et souvent l'obstruent au point d'arrêter le dégagement des gaz; de là des opérations manquées, des explosions, qui nécessitent de la part de l'opérateur la répétition d'un grand nombre d'essais avant d'arriver à un résultat acceptable.

Pour brûler la houille dans le calorimètre, nous nous étions servis d'un mélange d'oxygène et d'air dans les proportions que l'expérience nous avait appris être les plus favorables à une bonne combustion. Les lignites ne brûlent pas bien dans ces conditions, l'oxygène pur nous a donné les meilleurs résultats; de plus, nous avons dû renoncer à les employer en poudre, tout en conservant notre capsule avec tube amenant le gaz (1), et dont nous avons donné la description et indiqué l'emploi. Nous n'avons apporté qu'une légère modification à sa construction, afin d'augmenter le champ de la vision dans la glace du calorimètre; dans ce but, la partie supérieure du tube a été légèrement inclinée comme l'indique la figure ci-après.

L'allumage de la substance présentant aussi plus de difficultés avec le lignite que n'en présente celui de la houille, nous avons été obligés de recourir au moyen employé par MM. Favre et Silbermann pour la combustion des substances difficiles à brûler, c'est-à-dire, de recouvrir la matière d'un morceau de charbon de bois d'un poids connu, sauf à tenir compte dans le calcul du calorique fourni par le charbon de bois seul. Quant au courant gazeux, nous avons trouvé avantageux de l'employer aussi rapide que le permet

(1) *Annales de Chimie et de Physique, loco citato*, p. 440.

la nécessité d'absorber complétement, dans les appareils à potasse et à chaux sodée, l'acide carbonique produit par la combustion. Contrairement à ce qui a eu lieu avec la houille, nous avons pu obtenir avec les lignites une combustion complète; nous ne recueillions que des cendres dans notre capsule après l'opération calorimétrique.



N'ayant pas réussi à obtenir des combustions parfaites sous le rapport des produits empyreumatiques et de la production du noir de fumée, nous avons été forcés de nous en tenir à des résultats approximatifs pour deux des échantillons soumis à l'expérience.

Ainsi, les essais calorimétriques faits sur le lignite gras de Manosque ne varient que de 26 calories, ceux du lignite du Rocher-Bleu de 12 calories, tandis que nous avons une différence d'une centaine de calories ou d'environ $1\frac{1}{2}$ pour 100 pour les lignites de Bohême et de Manosque (sec).

Nous n'avons fait qu'une seule expérience sur chacun des deux lignites : bois fossile passant au lignite, et lignite passant au bois fossile, parce que ces deux produits ont une composition élémentaire à peu de chose près semblable,

et que les résultats calorimétriques sont très-rapprochés (6358 et 6311 calories); la différence ne dépasse pas les limites d'erreur possible (1).

L'analyse élémentaire a été faite en brûlant le lignite dans un courant d'oxygène; il était placé dans une nacelle en platine qu'on retirait du tube après l'opération, afin de peser les cendres. Les gaz traversaient une couche d'oxyde de cuivre de 30 centimètres de longueur avant d'arriver aux tubes d'absorption.

I. — *Lignite du Rocher-Bleu (sec) de Fudeau, près Aix (Bouches-du-Rhône).*

Masse compacte noire, à cassure conchoïdale et terne. Analyse :

I. $0^{gr},271$ de matière ont produit 0,5495 d'acide carbonique, 0,1063 d'eau et 0,0433 de cendres.
II. $0^{gr},2521$ de matière ont produit 0,511 d'acide carbonique, 0,090 d'eau et 0,0402 de cendres.
III. $0^{gr},1957$ de matière ont produit 0,0704 d'eau.
IV. $3^{gr},778$ de matière ont perdu à 105 degrés 0,313 d'eau.
V. $4^{gr},101$ ont produit 2,643 de coke fendillé.

La première opération ayant donné un peu trop d'hydrogène par suite d'une circonstance connue, nous avons calculé la moyenne de l'hydrogène sur les nos II et III seulement. Les nombres ci-dessus conduisent aux résultats suivants pour la composition du lignite brut :

Eau	8,27
C	55,30
H	3,06
Cendres (blanches)	15,96
Oxygène par différence	17,41
	100,00

(1) Les lignites contenant souvent une assez forte proportion d'eau, il est

Le lignite pur, déduction faite de l'eau et des cendres, est représenté par :

C.....	72,98
H.....	4,04
O.....	22,98
	100,00

Ce lignite ayant produit 64,15 pour 100 de coke, la partie hydrocarburée se compose de :

C.....	25,78
H.....	11,09
O.....	63,13
	100,00

Chaleur de combustion (1) :

	I.	II.
Matière séchée à 105 degrés brûlée dans le calorimètre.....	0,9205	0,9645
Cendres obtenues.....	0,1135	0,1145
Charbon de bois ajouté.....	0,0525	0,040
Eau recueillie.....	0,0303	0,0239
Acide carbonique recueilli provenant de l'oxyde de carbone et des hydrocarbures.....	0,1203	0,1547
Élévation de température du calorimètre (corrigée).....	2,5330	2,5995

nécessaire de ne les brûler dans le calorimètre qu'après une dessiccation préalable à 105 degrés, faute de quoi la combustion est encore plus difficile.

(1) La valeur du calorimètre est de 2117 grammes d'eau. Pour que nos expériences actuelles restent comparables à celles que nous avons faites précédemment, nous avons admis que la chaleur spécifique de l'eau ne varie pas sensiblement entre les températures auxquelles ont eu lieu nos essais. MM. Jamin et Amaury (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, mars 1870, p. 663.) ont démontré que cette supposition est erronée. Dans les limites de températures dans lesquelles nous sommes restés, l'emploi de la nouvelle formule de MM. Jamin et Amaury augmenterait d'environ 2 pour 100 le nombre des calories accusées par notre calorimètre.

	I.	II.
Calories du calorimètre.....	5362	5503
» de l'oxyde de carbone..	184	236
» de l'hydrogène.....	115	89,5
Total.....	5661	5828,5
Moins les calories produites par le charbon de bois.....	424	323
	5237	5505,5
Calories pour 1 gramme de matière (cendres déduites).....	6489	6477

La moyenne des deux opérations est de 6483 calories représentant la chaleur de combustion de ce lignite, déduction faite des cendres et de l'eau.

L'addition des chaleurs de combustion des éléments qui le composent conduit au nombre 7270

$$\begin{aligned} \text{C}..... \quad & 72{,}98 \times 8080^{cal} = 5897 \\ \text{H}..... \quad & 4{,}04 \times 34000 = 1373 \\ & \qquad\qquad\qquad\quad 7270 \end{aligned}$$

supérieur de 787 calories à celui fourni par l'expérience, et dont il faut retrancher 975 calories pour représenter, d'après la loi de Dulong, l'hydrogène correspondant aux 22,98 d'oxygène contenus dans le lignite.

II. — *Lignite gras de Manosque* (*Basses-Alpes*).

Ce lignite se présente en masses friables ayant l'aspect gras et offrant une cassure inégale ; sa couleur est noire.

Analyse :

	I.	II.
	gr	gr
Matière employée.....	0,2347	0,2515
Acide carbonique obtenu...	0,4751	0,5067
Eau obtenue.....	0,0909	0,1014
Cendres.....	0,0486	0,0522

$1^{gr},702$ ont perdu à 105 degrés $0^{gr},017$.

$4^{gr},317$ ont produit $2^{gr},501$ de coke fondu, léger et boursoufflé.

Ces nombres assignent au lignite brut la composition suivante:

Eau.....	1,00
C.....	55,26
H.....	4,26
Cendres (roses)....	20,70
O.....	18,78
	100,00

et le lignite pur, déduction faite de l'eau et des cendres, renferme:

C.....	70,57
H.....	5,44
O.....	23,99
	100,00

Ce lignite ayant produit 57,93 pour 100 de coke, la partie hydrocarburée se compose de:

C.....	43,91
H.....	10,37
O.....	45,72
	100,00

Chaleur de combustion:

La combustion de ce lignite a donné lieu à la formation d'un peu de noir de fumée dans le calorimètre.

	I.	II.
Matière employée (séchée à 105 degrés).....	^{gr} 0,445	^{gr} 0,518
Cendres recueillies.....	0,0940	0,047
Charbon de bois ajouté....	0,0345	0,030
Eau recueillie.....	0,0002	0,0015
Acide carbonique recueilli..	0,0341	0,0307
Élévation de température du calorimètre (corrigée)...	^{0} 1,3273	^{0} 1,7267

	I.	II.
Calories du calorimètre	2810	3655
» de l'oxyde de carbone ..	57	52
» de l'hydrogène	00	00
	2867	3707
Moins la valeur du charbon de bois.	278	242
	2589	3465
Calories pour 1 gramme (cendres déduites).....	7376	7350

La moyenne des deux expériences est de 7363 calories représentant la chaleur de combustion de ce lignite, déduction faite des cendres et de l'eau. Il est à remarquer ici que les résultats sont très-rapprochés, quoique le deuxième échantillon ait produit des quantités de cendres très-différentes (le premier 21 pour 100, et le second 9 pour 100). Ce résultat n'a pas de quoi surprendre, les cendres étant formées de substances minérales disséminées inégalement dans la masse; du reste, nous avions fait la même observation pour la houille, dont les échantillons ont donné des résultats réguliers pour la substance organique pure, indépendamment des quantités de matières minérales qu'ils renfermaient.

L'addition de la chaleur de combustion des éléments qui composent ce lignite conduit au nombre 7551 si l'on néglige l'oxygène, et au nombre 6533 si l'on retranche une quantité d'hydrogène correspondant à l'oxygène du lignite.

$$\begin{aligned} \text{C}\ldots\ldots\ 70{,}57 \times 8080 &= 5702 \\ \text{H}\ldots\ldots\ 5{,}44 \times 34000 &= 1849 \\ &\hline 7551 \\ \text{Moins } 2{,}99\,\text{H} \times 34000 &= 1018 \\ &\hline 6533 \end{aligned}$$

III. — *Lignite sec de Manosque.*

Ce lignite forme une masse compacte de couleur noire à cassure conchoïdale et brillante.

Analyse :

	I.	II.	III.
	gr	gr	gr
Matière employée....	0,3018	0,1770	0,2146
Acide carbonique....	0,6117	0,3638	»
Eau.....	»	0,0788	0,0932
Cendres.....	0,018	0,012	»

2gr,292 ont perdu à 105 degrés 0gr,180.

2gr,941 ont produit 1gr,431 de coke ayant conservé la forme du lignite, à surface métallique graphitoïde.

Ces nombres assignent au lignite brut la composition :

Eau.....	7,82
C.....	56,68
H.....	4,15
Cendres (brunes ferrugineuses)...	6,70
O.....	24,65
	100,00

Le lignite pur, eau et cendres déduites, correspond à :

C.....	66,31
H.....	4,85
O.....	28,84
	100,00

Enfin, ce lignite ayant produit 46,67 pour 100 de coke, la partie hydrocarburée a pour composition :

C.....	36,75
H.....	9,10
O.....	54,15
	100,00

Chaleur de combustion :

La combustion de ce lignite est plus difficile que celle du précédent; il faut un courant d'oxygène très-fort pour diminuer autant que possible la formation du noir de fumée. La première expérience a été faite avec un courant moins fort que la seconde; la quantité de noir de fumée produite pendant la combustion a été plus considérable dans le premier essai, ce qui explique la différence de 119 calories entre les deux résultats :

	I.	II.
	gr	gr
Matière employée sèche....	0,4715	0,4335
Cendres.....	0,035	0,0275
Charbon de bois ajouté....	0,0335	0,0245
Eau.....	0,000	0,0013
Acide carbonique.....	0,0283	0,0113
Augmentation de la température du bain (corrigée)...	o 1,5338	o 1,4370

	I.	II.
	cal	cal
Calories du calorimètre.....	3247	3042
» de l'oxyde de carbone..	49	19
» de l'hydrogène.....	000	000
	3296	3061
Moins la valeur du charbon de bois.	270	198
	3026	2863
Calories pour 1 gramme (cendres déduites).....	6932	7051

La moyenne des deux expériences est de 6991.

La chaleur de combustion calculée est de 7006 calories si l'on additionne la chaleur de combustion des éléments, et de 5782, après en avoir retranché une quantité d'hydrogène proportionnelle à l'oxygène du lignite.

C.....	$66,31 \times 8080 =$	5357^{cal}
H.....	$4,85 \times 34000 =$	1649
		7006
	Moins $3,60\,H \times 34000 =$	1224
		5782

IV. — *Lignite gras de Bohême (de Ellnbogen).*

Ce lignite forme une masse compacte à cassure inégale brillante et noire.

Analyse :

	^{gr}	^{gr}
Matière employée...	0,2055	0,2016
Acide carbonique....	0,5397	0,5344
Eau.....	0,1458	0,1484
Cendres.....	0,0075	0,0070

$2^{gr},969$ ont perdu à 105 degrés $0^{gr},071$.

$2^{gr},136$ ont produit $0^{gr},570$ de coke légèrement aggloméré à surface métallique argentée.

D'après ces résultats le lignite a pour composition :

Eau.....	2,39
C.....	72,03
H.....	7,78
Cendres (blanches, légères)..	3,56
O.....	14,24
	100,00

Le lignite pur, eau et cendres déduites, a pour composition :

C.....	76,58
H.....	8,27
O.....	15.15
	100,00

Ce lignite ayant produit 26,68 pour 100 de coke, la partie hydrocarburée renferme :

C.....	68,95
H.....	10,97
O.....	20,08
	100,00

Chaleur de combustion :

La matière brûle mal et produit pendant la combustion beaucoup de noir de fumée et de produits empyreumatiques acides dont nous n'avons pas pu éviter la formation. Ces inconvénients se sont surtout présentés dans la deuxième expérience qui a donné 97 calories de moins que la première.

	I.	II.
	gr	gr
Matière employée, sèche...	0,4280	0,434
Cendres.....	0,014	0,016
Charbon de bois ajouté....	0,036	0,049
Eau.....	0,000	0,0004
Acide carbonique.....	0,012	0,0418
Augmentation de température du bain (corrigée).....	° 1,6857	° 1,7056

	I.	II.
Calories du calorimètre.....	3567	3610
» de l'oxyde de carbone..	25	73
» de l'hydrogène.....	»	13
	3592	3696
Moins la valeur du charbon de bois.	291	395
	3301	3301
Calories pour 1 gramme (cendres déduites).....	7973	7876

La moyenne des deux expériences est de 7924.

La chaleur de combustion calculée est de 8999 et 8343 calories.

C.....	76,58 ×	8080 =	6188 cal
H.....	8,27 ×	34000 =	2811
			8999
	Moins 1,93 H ×	34000 =	656
			8343

V. — *Bois fossile passant aux lignites de Bohême.*

Ce lignite a un aspect terne dans le sens des fibres gneuses, brillant dans l'autre. Sa cassure fait apparaî une stratification à couches très-rapprochées.

Analyse :

	gr	gr
Matière employée....	0,2267	0,2304
Acide carbonique....	0,4729	0,4828
Eau.....	0,1022	0,1079
Cendres.....	0,0087	0,0087

1gr,393 ont perdu à 105 degrés 0gr,145.

4gr,789 ont produit 2gr,254 de coke fendillé, ayant cc servé la forme du lignite.

Le lignite a donc pour composition :

Eau.....	10,41
C.....	57,06
H.....	4,05
Cendres d'un chamois clair...	3,80
O.....	24,68
	100,00

Déduction faite des cendres, il a pour composition :

C.....	66,51
H...·.....	4,72
O.....	28,77
	100,00

Ce lignite ayant produit 47,0 pour 100 de coke, sa partie hydrocarburée renferme :

C.....	32,56
H.....	9,50
O.....	57,94
	100,00

Chaleur de combustion :

Dans cette combustion, il ne s'est pas produit de noir de fumée; la marche de l'opération a été régulière. Le serpentin du calorimètre renfermait un peu de produits empyreumatiques.

	gr
Matière employée, sèche.....	0,4655
Cendres.....	0,013
Charbon de bois ajouté.....	0,0475
Eau.....	0,000
Acide carbonique.....	0,0162
Augmentation de température du bain (corrigée).....	1,5279
	cal
Calories du calorimètre.....	3232
» de l'oxyde de carbone.....	28
» de l'hydrogène.....	»
	3260
Moins la valeur du charbon de bois..	383
	2877

Calories pour 1 gramme, cendres déduites, 6358.

La chaleur de combustion calculée, est de 6979 et de 5759 calories.

C.....	$66,51 \times 8080 = 5374$
H.....	$4,72 \times 34000 = 1605$
	6979
	Moins $3,59H \times 34000 = 1220$
	5759

VI. — *Bois fossile passant au lignite, de Bohême.*

Ce bois fossile se rapproche du précédent; sa comp tion élémentaire ainsi que celle de sa partie hydroca rée semble être la même que la composition du lig ci-dessus; il en est de même pour leur chaleur de coml tion.

Ce bois fossile est de couleur brune; par couches ta délitées, tantôt compactes; stratification marquée et co pondant plus ou moins aux couches ligneuses.

Analyse :

	gr	gr
Matière employée....	0,2393	0,2604
Acide carbonique....	0,5108	0,5463
Eau.....	0,1118	0,116
Cendres.....	0,0093	0,0108

$1^{gr},7110$ ont perdu à 105 degrés $0^{gr},181$.

$3^{gr},7430$ ont produit $1^{gr},794$ de coke fendillé ayant servé la forme du lignite.

Sa composition est représentée par les nombres vants :

Eau.....	10,60
C.....	57,72
H.....	3,89
Cendres d'un chamois clair...	4,01
O.....	23,78
	100,00

Déduction faite des cendres, il est représenté par :

C.....	67,60
H.....	4,55
O.....	27,85
	100,00

Ce lignite ayant produit 47,93 pour 100 de coke, sa partie hydrocarburée renferme :

C.....	33,28
H.....	9,38
O.....	57,34
	100,00

Chaleur de combustion.

Matière employée, sèche.....	0,953
Cendres.....	0,054
Charbon de bois ajouté.....	0,065
Eau.....	0,0405
Acide carbonique.....	0,2006
Augmentation de température du bain (corrigée).....	2,723
Calories du calorimètre.....	5764
» de l'oxyde de carbone.....	305
» de l'hydrogène.....	130
	6199
Moins la valeur du charbon de bois..	525
	5674

Calories pour 1 gramme, cendres déduites, 6311.

La chaleur de combustion calculée est de 7010 et de 5827 calories.

C.....	67,60 × 8080 =	5463
H.....	4,55 × 34000 =	1547
		7010
Moins 3,48H × 34000 =		1183
		5827

Nous avons résumé dans le tableau suivant les résultats

des analyses et des essais calorimétriques des six espèc
lignites :

	ANALYSE DE LA SUBSTANCE PURE.			CHALEUR DE (	
	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	observée.	pa addit de c de éléme
Lignite gras de Bohême.....	76,58	8,27	15,15	7924	89
Id. gras de Manosque.....	70,57	5,44	23,99	7363	75
Id. sec de Manosque.....	66,31	4,85	28,84	6991	70
Id. du Rocher-Bleu (sec)...	72,98	4,04	22,98	6480	72
Bois fossile passant au lignite I.	66,51	4,72	28,77	6358	69
Id. II.	67,60	4,55	27,85	6311	70

Les lignites donnent, en général, moins de chaleur
dant leur combustion que n'en donnent les houilles.
avons montré dans nos précédentes recherches, que c
ci ont une chaleur de combustion qui dépasse la totali
la chaleur de combustion des éléments, de 2 à 8 pour
les lignites, au contraire, restent au-dessous; mais
chaleur de combustion dépasse encore celle qu'indiq
calcul fait suivant la loi de Dulong, du moins dans la
jorité des cas; notre tableau n'offre qu'une seule excep

Quoi qu'il en soit, les nombres qui précèdent sont
variables pour que nous puissions en tirer des conclu
précises.

Il nous a paru intéressant de comparer la chaleur de
bustion de la cellulose à celle des houilles et des lig
qui en dérivent, par des procédés divers et dont nous
vons pas encore pu découvrir les secrets. La formation h
lère est une des questions difficiles que la géologie n'a
encore pu résoudre d'une manière satisfaisante. Nous a

pensé que la comparaison de la chaleur de combustion du dérivé à celle du corps primitif pourrait peut-être amener un progrès dans cette question, laissant aux hommes compétents le soin d'en tirer les conclusions. Malheureusement la cellulose nous a opposé tant de difficultés de combustion que, jusqu'à présent, nous n'avons pas pu obtenir le résultat cherché.

Nous croyons avoir remarqué que la chaleur de combustion de la cellulose ne dépasse pas la valeur que lui assigne le calcul fait d'après la loi de Dulong, et qui est de 3590 pour la formule $C^6H^{10}O^5$. Le procédé qui nous a le moins mal réussi consiste à prendre du coton cardé purifié suivant les prescriptions des ouvrages, à l'entourer d'un fil de platine très-fort, de manière à le comprimer, et à brûler la petite bûche obtenue de cette manière dans la cartouche en platine du calorimètre; le courant d'oxygène doit être aussi fort que possible.

La *cellulose* aurait une chaleur de combustion égale à celle du carbone qu'elle renferme; le *lignite* en a une qui dépasse celle qu'on obtient par le calcul de Dulong; enfin, le pouvoir calorifique de la *houille* dépasse la somme de celui des éléments qui le composent.

RECHERCHES SUR LA TEMPÉRATURE DE CONGÉLATION DES DISSOLUTIONS SALINES;

PAR M. DE COPPET.

TROISIÈME MÉMOIRE.

VIII. — *Abaissement du point de congélation de dissolutions contenant un mélange de deux sels.*

Blagden a fait plusieurs expériences sur la température de congélation de dissolutions saturées d'un sel, auxquelles il ajoutait un autre sel en proportions variables. Il a trouvé que le point de congélation de la dissolution du mélange est inférieur aux points de congélation des dissolutions saturées de chaque sel séparément; il en a conclu que, *pour les mélanges réfrigérants, il y a avantage à employer deux sels à la fois,* et il a confirmé cette conclusion par des expériences directes.

Blagden a recherché aussi l'abaissement du point de congélation produit par des mélanges de chlorure de sodium et d'ammonium dans des dissolutions non saturées. Voici ses résultats, comparés aux sommes des abaissements produits par chaque sel séparément, calculées d'après les tableaux IX et XIV (1).

Premier mélange.

Chlorure d'ammonium.	M = 10	C (observé, tabl. XIV)...	= 6
Chlorure de sodium ...	M = 6,67	C (calculé, tabl. IX)....	= 3
		Somme.....	10

Mélange : C (observé par Blagden) = 10°,7 (2).

(1) *Voir* mon deuxième Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXV, p. 502).

(2) Température de congélation $+12°\frac{1}{4}F = -10°,7$ C.

Second mélange.

Chlorure d'ammonium..	M = 10	C (observé, tabl. XIV)...	= 6°,65
Chlorure de sodium....	M = 10	C (observé, tabl. IX)....	= 6,1
		Somme.....	12,75

Mélange : C (observé par Blagden) = 12°,65 (1).

On voit que l'abaissement du point de congélation de la dissolution du mélange est sensiblement égal à la *somme* des abaissements produits par chaque sel isolément.

J'ai obtenu des résultats analogues avec d'autres mélanges. Je ne cite que l'expérience suivante, dans laquelle la dissolution de chaque sel a été préparée séparément, et son point de congélation observé directement avant de mélanger les dissolutions.

orure d'ammon...	$M = \frac{20,00}{2}$	C (calculé, tabl. XIV)..	= 6°,65
tate de soude.....	$M = \frac{31,78}{2}$	C (calculé, tabl. XLII)..	= 5,5
		Somme.....	12,15
orure d'ammon...	M = 20,00	C (observé).....	= 13,65
tate de soude.....	M = 31,78	C (observé).....	= 10,2
		Moyenne.....	11,925

Mélange : C (observé) = 11°,75.

L'abaissement pour le mélange est inférieur à l'abaissement calculé; il est aussi un peu inférieur à la moyenne des abaissements observés pour les dissolutions séparées.

J'ai préparé deux dissolutions contenant : l'une un mélange de chlorure de potassium et de carbonate de soude, l'autre un mélange de chlorure de sodium et de carbonate

(1) Température de congélation $+ 9° \frac{1}{2} F = - 12°,65$ C.

de potasse, en quantités proportionnelles aux *équivalents* de ces sels. L'abaissement du point de congélation de chacune de ces dissolutions a été observé directement, puis comparé à la somme des abaissements qu'auraient produits, d'après le calcul, chacun des sels isolément.

Premier mélange.

Chlorure de potassium.	M = 10,19	C (calculé, tabl. II)....	=4,(
Carbonate de soude ...	M = 7,25	C (calculé, tabl. XLV)..	=2,5
Somme...	17,44	Somme...	7,

Mélange : M = 17,44 ; C (observé) = 7°,5.

Second mélange.

Chlorure de sodium...	M = 8,00	C (calculé, tabl. IX)...	=4,
Carbonate de potasse..	M = 9,44	C (calculé, tabl. XXIV).	=3,
Somme...	17,44	Somme...	7,

Mélange : M = 17,44 ; C (observé) = 7°,6.

Moyenne des abaissements *calculés* pour les deux mélanges... 7°,53
Moyenne des abaissements *observés* pour les deux mélanges... 7°,55

Les abaissements observés diffèrent peu de la *somme* des abaissements calculés pour chacun des sels isolément. L'abaissement observé est un peu *plus grand* que l'abaissement calculé pour le premier mélange, et un peu *plus petit* que l'abaissement calculé pour le second mélange. Les moyennes des abaissements observés et calculés sont sensiblement égales.

Cette expérience indique que les deux dissolutions préparées, l'une avec du *chlorure de potassium et du carbonate de soude,* l'autre avec du *chlorure de sodium et du carbonate de potasse,* en *proportions équivalentes,* ont la *même constitution chimique;* mais elle ne donne aucun renseignement précis sur le *mode de groupement* des divers éléments dans la dissolution.

M. Rüdorff a mesuré l'abaissement du point de congélation de la dissolution d'un sel double, le *chlorure de cuivre et d'ammonium* $2AzH^4Cl, CuCl^2, 2H^2O$. Les résultats de ses observations se trouvent dans la dernière colonne du tableau LIV. La première et la deuxième colonne de ce tableau contiennent les proportions de AzH^4Cl et de $CuCl^2$ pour 100 d'eau; la troisième colonne contient la proportion de sel double (*anhydre*) $2AzH^4Cl, CuCl^2$; dans la quatrième et la cinquième colonne sont les abaissements du point de congélation que produiraient séparément, d'après le calcul, les sels AzH^4Cl et $CuCl^2$ (1); dans la sixième colonne sont les abaissements calculés pour un mélange des deux sels; ce sont les sommes des abaissements de la quatrième et de la cinquième colonne.

Tableau LIV (Rüdorff).

Chlorure de cuivre et d'ammonium.

M NH^4Cl.	M $CuCl^2$	M $2NH^4Cl, CuCl^2$.	C NH^4Cl.	C $CuCl^2$.	C $2NH^4Cl, CuCl^2$. Calculé.	C $2NH^4Cl, CuCl^2$. Observé.
			°	°	°	°
2,40	3,02	5,42	1,56	1,09	2,65	2,65
2,65	3,34	5,99	1,72	1,21	2,93	2,9
3,17	3,99	7,16	2,06	1,45	3,51	3,5
6,32	7,94	14,26	4,11	3,18	7,29	7,3
9,90	12,43	22,33	6,44	5,31	11,75	11,55
10,67	13,41	24,08	6,94	5,82	12,76	12,6

La comparaison des deux dernières colonnes fait voir que les abaissements observés sont sensiblement les mêmes que les abaissements calculés.

Dans la plupart des exemples que je viens de citer, on ne peut douter que les sels mélangés dans les dissolutions

(1) Je les ai calculés d'après les expériences de M. Rüdorff.

n'agissent chimiquement l'un sur l'autre; néanmoins, chaque sel abaisse le point de congélation *à peu près* comme s'il était seul dans la dissolution. Ceci tient à la relation entre les abaissements du point de congélation et les poids atomiques des sels, relation signalée dans mon précédent Mémoire, et sur laquelle je reviendrai au paragraphe X. Il paraît certain que, si les substances mélangées n'exerçaient aucune action chimique réciproque, l'abaissement du point de congélation de la dissolution du mélange serait rigoureusement *la somme des abaissements produits par chaque substance isolément*. Ceci justifie l'hypothèse faite au paragraphe V, à savoir que, lorsqu'une dissolution contient un mélange de deux hydrates d'un même sel, chaque hydrate abaisse le point de congélation de la même quantité qu'il l'abaisserait s'il se trouvait seul dans la dissolution.

IX. — *Constitution chimique de quelques dissolutions salines, d'après les expériences sur la tension de leur vapeur.*

Les expériences de M. Wüllner sur la diminution de la force élastique de la vapeur d'eau émise par les dissolutions salines (1) ont été faites à des températures comprises entre 20 et 100 degrés environ; les résultats ayant rapport à la constitution chimique des dissolutions sont les suivants :

En désignant par V la diminution de la force élastique de la vapeur, et par M la proportion de sel anhydre pour 100 d'eau, il résulte des expériences de M. Wüllner que, pour chaque température, le rapport $\frac{V}{M}$ a une valeur sensiblement *constante* pour certaines substances, *croissante* pour d'autres. M. Wüllner en a conclu que les premières préexistent dans les dissolutions à l'état anhydre, les der-

(1) *Poggend. Ann.*, t. CIII, p. 529; t. CV, p. 85; t. CX, p. 387.

nières à l'état hydraté. Pour celles-ci, il a calculé le nombre r d'atomes d'eau d'hydratation qu'il faut supposer combinés avec le sel anhydre, pour qu'en désignant par M_r la proportion de cet hydrate pour 100 d'eau on obtienne un rapport $\frac{V}{M_r}$ qui, pour chaque température, soit constant pour toutes les valeurs de M_r.

D'après ses expériences, les sels suivants préexisteraient en dissolution à l'état *anhydre* (entre 20 et 100 degrés environ) : *chlorure de potassium* *, *chlorure de sodium* **, *azotate de potasse* *, *azotate de soude* *, *azotate de chaux*, *sulfate de potasse* *, *sulfate de soude*, *sulfate de cuivre*, *sulfate de nickel*, *phosphate de soude*.

Les substances qui, d'après les expériences de M. Wüllner, préexisteraient en dissolution à l'état hydraté, sont les suivantes : *chlorure de calcium* $CaCl^2 6H^2O$ **; *potasse caustique*, $KHO, 2H^2O$ **; *soude caustique*, $2(NaHO), 3H^2O$ **.

Dans ces deux listes, j'ai marqué d'*un* astérisque les noms des substances pour lesquelles les conclusions de M. Wüllner sont les *mêmes* que celles déduites des expériences sur la congélation et le maximum de densité, et de *deux* astérisques celles pour lesquelles les conclusions de M. Wüllner sont *compatibles* avec celles déduites des expériences sur la congélation et le maximum.

Pour ces dernières, le nombre d'atomes d'eau admis par M. Wüllner est inférieur à celui que j'ai supposé en combinaison avec les substances à la température de la congélation de leurs dissolutions. Ceci est non-seulement possible, mais probable, d'après la théorie, à cause de la différence de température.

M. Wüllner a mesuré la tension de la vapeur de trois dissolutions de *chlorure de calcium* : $M = 7{,}5, = 15, = 30$. Il a trouvé que le rapport $\frac{V}{M}$ croît avec M, mais que le rap-

port $\frac{V}{M_e}$ est constant, et il en a conclu, comme nous venons de le dire, que le chlorure de calcium préexiste en dissolution à l'état de $CaCl^2, 6H^2O$ (ce qui est la composition des cristaux de ce sel qui se forment à la température ordinaire). Une circonstance seulement l'a fait hésiter : c'est que la dissolution saturée de chlorure de calcium, à 35 degrés environ et au-dessus, contient moins de 6 atomes d'eau pour chaque atome de chlorure de calcium anhydre, *y compris toute l'eau de la dissolution.* Il est donc impossible que, dans ces dissolutions saturées, *tout* le sel se trouve combiné avec 6 atomes d'eau. La chose s'explique parfaitement par la théorie de la dissociation des hydrates en dissolution aqueuse. L'existence du sel à 6 atomes d'eau dans les dissolutions employées par M. Wüllner est très-possible, même à 100 degrés, parce que ces dissolutions étaient très-peu concentrées. S'il avait employé des dissolutions plus concentrées, il aurait sans doute trouvé $\frac{V}{M_e}$ décroissant.

Les conclusions de M. Wüllner par rapport à la constitution des dissolutions de *sulfate de cuivre et de sulfate de soude* ne concordent ni avec les résultats déduits des expériences sur la congélation et le maximum, ni avec l'ensemble de nos connaissances sur les propriétés de ces sels.

Dans la dissolution de sulfate de cuivre, aux environs de zéro, j'ai admis l'existence de l'hydrate $CuSO^4, 5H^2O$, parce que j'ai trouvé le rapport $\frac{C}{M_s}$ constant, et que les cristaux ordinaires de sulfate de cuivre ont cette même composition. M. Wüllner, au contraire, a supposé que ce sel préexiste en dissolution à l'état *anhydre.*

Les faits suivants suffisent pour montrer que cette dernière hypothèse est peu vraisemblable. La couleur des

cristaux de $CuSO^4, 5H^2O$ est *bleue*, et c'est aussi la couleur de la dissolution ; le sulfate de cuivre anhydre est *blanc*. Le sulfate de cuivre anhydre attire l'humidité avec une avidité telle, qu'on a pu l'employer pour déshydrater l'alcool. Enfin, les cristaux de $CuSO^4, 5H^2O$ ne perdent leur dernier atome d'eau qu'au-dessus de 200 degrés, et le sel anhydre s'échauffe fortement au contact de l'eau, même à des températures élevées.

Ce qui me semble probable, c'est qu'aux températures des expériences de M. Wüllner le sulfate de cuivre en dissolution subit une décomposition partielle, analogue à celle du sulfate de zinc et du sulfate ferreux observée par M. Mulder (1).

Les expériences de M. Wüllner sur la dissolution de sulfate de soude ont été faites à différentes températures, comprises entre 26°,3 et 100°,6. A toutes ces températures il a trouvé, pour $M = 5$, $= 10$, $= 15$, $= 20$, $= 25$, que $\frac{V}{M}$ est sensiblement constant, et il en a conclu que le sulfate de soude préexiste en dissolution à l'état *anhydre*, au-dessous comme au-dessus de 33 degrés.

Si l'on compare entre elles les données de M. Wüllner, pour les dissolutions $M = 5$ et $M = 25$, on remarque que la valeur de $\frac{V}{M}$, telle qu'on la déduit de ces données, est presque constamment plus petite pour la dissolution $M = 25$ que pour la dissolution $M = 5$, du moins jusque vers 50 degrés. Le rapport $\frac{V}{M}$ n'est donc pas rigoureusement constant, mais il paraît diminuer un peu à mesure que la dissolution se concentre.

Dans la deuxième et la troisième colonne du tableau

(1) M. Wüllner n'a pas publié le détail de ses expériences sur la dissolution de sulfate de cuivre.

suivant sont les valeurs de $\frac{V}{M}$ déduites des huit premières observations de M. Wüllner sur les dissolutions de sulfate de soude M = 5 et M = 25 (1); dans la première colonne sont les températures des expériences, et dans la quatrième les différences entre les deux valeurs de $\frac{V}{M}$.

TEMPÉRATURE.	$\frac{V}{M}$		DIFFÉRENCE.
	M = 5.	M = 25.	
°	mm	mm	
28,7	0,118	0,095	— 0,023
32,2	0,138	0,111	— 0,027
35,7	0,148	0,129	— 0,019
39,5	0,156	0,158	+ 0,002
42,7	0,176	0,164	— 0,012
44,7	0,216	0,193	— 0,023
47,2	0,220	0,196	— 0,024
47,6	0,236	0,214	— 0,022

Au delà de 50 degrés, les différences sont tantôt positives, tantôt négatives, mais la somme des différences négatives dépasse de beaucoup la somme des différences positives.

Il va sans dire qu'on ne saurait conclure de ce qui précède que le rapport $\frac{V}{M}$ est réellement *décroissant* pour le sulfate de soude, d'autant plus qu'on retrouve la même particularité pour d'autres sels, l'azotate de potasse par exemple, pour lesquels il n'y a pas de raison suffisante pour supposer qu'ils sont partiellement modifiés par l'action du dissolvant, ou qu'ils préexistent en dissolution à l'état hydraté (2).

(1) *Poggend. Ann.*, t. CIII, p. 543.

(2) Parmi les sources d'erreur dans ses expériences, M. Wüllner signale

D'après les expériences sur la congélation et le maximum de densité, il est certain que, pour le sulfate de soude, les rapports $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$ décroissent avec M croissant. J'ai d'abord cherché à expliquer ce fait en supposant que les dissolutions contenaient un mélange de deux hydrates; mais, dans ce cas, il faudrait admettre, contrairement à ce que nous avons trouvé pour un grand nombre de sels, que les abaissements atomiques du point de congélation ont des valeurs très-différentes pour les différents degrés d'hydratation; en outre, pour les azotates de soude et d'ammonium, le rapport $\frac{C}{M}$ est aussi décroissant, et l'on ne connaît pas d'hydrate de ces sels à l'état solide. Pour expliquer le cas de $\frac{C}{M}$ décroissant, j'ai donc eu recours à une autre hypothèse, à savoir que ce sont les sels mêmes qui sont modifiés (peut-être partiellement décomposés) par l'action de l'eau ou le changement de température, comme le sont, par exemple, les sels de bismuth et, d'après les expériences de M. Mulder, le sulfate de zinc et le sulfate ferreux. Quelque opinion que l'on puisse avoir sur la valeur de cette hypothèse, je crois qu'elle paraîtra moins improbable que celle sur la préexistence en dissolution aqueuse des sulfates de soude et de cuivre à l'état *anhydre*.

---

les deux suivantes. Malgré les soins pris pour chasser l'air de l'eau et des dissolutions salines, il en est presque toujours resté plus dans l'eau que dans les dissolutions; ceci a pour effet d'augmenter V pour toutes les dissolutions, et il peut en résulter que $\frac{V}{M}$ paraisse décroissant, quand, pour les valeurs réelles de V, il serait constant. D'un autre côté, les dissolutions contenaient d'autant moins d'air qu'elles étaient plus concentrées, ce qui tend à faire paraître $\frac{V}{M}$ croissant.

X. — Conclusions.

La méthode propre à rechercher la constitution chimique des dissolutions salines, méthode basée sur la connaissance de leurs températures de congélation et de maximum de densité, que j'ai développée au paragraphe V et appliquée au paragraphe VII, repose sur deux hypothèses fondamentales.

La première de ces hypothèses est que *la combinaison des sels avec de l'eau d'hydratation et la décomposition de ces hydrates dans les dissolutions aqueuses suivent une marche analogue à celle de la dissociation des hydrates solides dans un espace limité contenant de la vapeur d'eau.* Cette théorie a été développée au paragraphe IV.

La seconde hypothèse fondamentale est que *l'abaissement du point de congélation d'une dissolution saline au-dessous de zéro centigrade, et l'abaissement de la température de son maximum de densité au-dessous de celle du maximum pour l'eau pure sont l'un et l'autre proportionnels au poids du sel (anhydre ou hydraté) dissous dans une quantité constante d'eau.*

Des résultats obtenus par l'application de la méthode, au paragraphe VII, il me paraît découler les trois règles suivantes :

1° Lorsque, pour les dissolutions d'un même sel, les rapports $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$ (1) sont l'un et l'autre *constants* entre certaines limites de température et de concentration, on peut en conclure que, entre lesdites limites, le sel préexiste dans les dissolutions à l'état *anhydre*.

(1) Je rappelle que M désigne le poids de sel *anhydre* dissous dans 100 parties d'eau, C l'abaissement du point de congélation et D l'abaissement du maximum de densité.

2° Si les rapports $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont *croissants* avec M croissant, cela tient à ce que le sel dans les dissolutions a formé au moins *une* combinaison aux dépens du dissolvant. Lorsque, entre certaines limites déterminées de température et de concentration, les dissolutions ne contiennent qu'un seul hydrate du sel, on peut reconnaître ce cas et calculer le nombre d'atomes d'eau que contient l'hydrate, à l'aide de la formule (III, 1), (§ V).

3° Lorsque les rapports $\frac{C}{M}$ et $\frac{D}{M}$ sont *décroissants,* cela tient probablement à ce que le sel, dans les dissolutions, a lui-même été altéré par l'action du dissolvant. Peut-être, dans certains cas, les dissolutions contiennent-elles seulement un mélange de deux hydrates du sel.

Le tableau LV résume une partie des résultats obtenus au paragraphe VII.

Dans la première colonne sont les noms des substances.

Dans la deuxième colonne sont les formules chimiques des sels anhydres ou hydratés, supposés préexistants dans les dissolutions; lorsque ces états d'hydratation ne sont pas connus à l'état solide, les formules sont marquées d'un astérisque.

Dans la troisième et la quatrième colonne sont les poids atomiques A et $(A+18n)$ des sels anhydres et hydratés (1).

Dans la cinquième et la sixième colonne sont les *coefficients d'abaissement* $h_n^{(c)}$ et les *abaissements atomiques* $H_n^{(c)}$ du point de congélation (1). Les abaissements atomiques calculés à l'aide des formules (V) et (VI) (§ V), sont précédés des signes $\overline{=}>$ et $\overline{=}<$.

---

(1) n désigne le nombre d'atomes d'eau d'hydratation.

(2) J'ai appelé *coefficient d'abaissement* et *abaissement atomique* les nombres proportionnels aux abaissements produits par 1 *partie en poids* et par 1 *atome* de la substance dissoute dans 100 parties d'eau.

Tableau LV.

Abaissement atomique du point de congélation.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES CHIMIQUES.	POIDS ATOMIQUES. A.	POIDS ATOMIQUES. A + 18n.	COEFFICIENTS D'ABAISSEMENT $h_n^{(c)}$.	ABAISSEMENTS ATOMIQUES $H_n^{(c)} = h_n^{(c)} \times (A + 18n)$.
Chlorure de potassium.....	KCl.	74,6	"	0,451	33,6
Bromure de potassium.....	KBr.	119,1	"	0,292	34,8
Iodure de potassium.....	KI.	166,0	"	0,212	35,2
Chlorure de sodium.....	NaCl, $2H^2O$.	58,5	94,5	"	$\left.\begin{matrix}\text{VII}\\\text{IV}\end{matrix}\right\}$ 33,8
	NaCl, $3H^2O^*$.	58,5	112,5	"	$\left.\begin{matrix}\text{VII}\end{matrix}\right\}$ 31,4
Bromure de sodium.....	NaBr, $3H^2O^*$.	103,0	157,0	0,216	33,9
Iodure de sodium.....	NaI, $3H^2O^*$.	149,9	203,9	0,170	34,7
Chlorure d'ammonium.....	NH^4Cl.	53,5	"	0,650	34,8

Chlorure de calcium.....	$CaCl^2$, $15H^2O$*.	111	381	0,1135	43,2
Chlorure cuivrique.....	$CuCl^2$, $12H^2O$*.	134,5	350,5	0,127	44,5
Chlorure manganeux.....	$MnCl^2$, $12H^2O$*.	126,2	342,2	0,138	47,2
Azotate de potasse.....	KNO^3.	101	"	0,267	27,0
Azotate de soude.....	$NaNO^3$.	85	"	0,310	26,4
Carbonate de potasse.....	K^2CO^3, $6H^2O$*.	138	246	0,161	39,6
Chromate de potasse.....	K^2CrO^4.	194,5	"	0,196	38,1
Sulfate de potasse.....	K^2SO^4.	174	"	0,201 à 0,224	35,0 à 39,0
Sulfate d'ammonium.....	$(AzH^4)^2SO^4$.	132	"	0,276	36,4
Sulfate ferreux.....	$FeSO^4$, $7H^2O$.	152	278	0,055	15,3
Sulfate de zinc.....	$ZnSO^4$, $7H^2O$.	161	287	0,055	15,8
Sulfate de magnésie.....	$MgSO^4$, $7H^2O$.	60	246	0,073	18,0
Sulfate de cuivre.....	$CuSO^4$, $5H^2O$.	159,5	249,5	0,070	17,5

On voit, d'après le tableau LV, que les substances faisant partie d'un même groupe ont *à peu près le même abaissement atomique du point de congélation.* Il est très-difficile d'apprécier jusqu'à quel point les chiffres consignés dans ce tableau sont exacts; je crois cependant que l'abaissement atomique, pour les chlorure, bromure et iodure de potassium, *augmente un peu avec les poids atomiques des sels.*

La valeur moyenne de l'abaissement atomique, pour le groupe des *chlorures, bromures et iodures alcalins,* est à peu près 34,5. Certains de ces sels — les chlorure, bromure et iodure de potassium — préexistent en dissolution à l'état anhydre; d'autres — les chlorure, bromure et iodure de sodium — s'y trouvent à l'état hydraté; pour tous l'abaissement atomique est cependant sensiblement le même. Il suit de là que *les abaissements atomiques du point de congélation, qui correspondent aux différents états d'hydratation d'un même sel, doivent être approximativement égaux entre eux.* D'après la théorie (§ V), l'abaissement atomique augmente avec le nombre d'atomes d'eau d'hydratation, ou bien il est le même pour tous les hydrates.

L'abaissement atomique, pour la *potasse* et la *soude caustique*, doit être sensiblement le même que pour le groupe des chlorures, bromures et iodures alcalins (1); pour l'*ammoniaque*, il est beaucoup plus petit.

Les *chlorures alcalins-terreux* (et sans doute aussi les bromures et les iodures) doivent avoir à peu près le même abaissement atomique. Il est presque d'un quart plus élevé que pour les chlorures alcalins. A ce groupe paraît se rat-

(1) On sait que, d'après Schönbein et d'autres chimistes, le chlore, le brome et l'iode doivent être des composés oxygénés semblables au bioxyde d'hydrogène. Dans ce cas, la potasse et la soude caustique auraient une constitution chimique analogue à celles des chlorures, bromures et iodures alcalins.

tacher le *chlorure cuivrique*, et peut-être le *chlorure manganeux*.

Les *azotates de potasse et de soude* forment un troisième groupe, et les isomorphes K^2CrO^4, K^2SO^4, $(AzH^4)^2SO^4$ un quatrième; à ce dernier se rattache peut-être le *carbonate de potasse*. Un cinquième groupe est formé par les *sulfates magnésiens;* l'abaissement est cependant un peu plus élevé pour les sulfates de magnésie et de cuivre que pour le sulfate de zinc et le sulfate ferreux.

La disposition du tableau LVI, contenant les coefficients d'abaissement et les abaissements atomiques du maximum de densité, est la même que celle du tableau LV. On voit, d'après le tableau LVI, que l'abaissement atomique du maximum doit être à peu près le même pour le *chlorure de sodium* et la *potasse caustique*. Les abaissements atomiques du maximum sont aussi sensiblement égaux pour les *carbonate* et *sulfate de potasse*. D'après les valeurs de l'abaissement atomique du maximum pour le chlorure de sodium et par analogie avec ce que nous avons trouvé pour l'abaissement atomique du point de congélation, nous pouvons conclure que *les abaissements atomiques de la température du maximum de densité qui correspondent aux différents états d'hydratation d'un même sel doivent être approximativement égaux entre eux.*

Tableau LVI.

Abaissements atomiques de la température du maximum de densité.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES CHIMIQUES.	POIDS ATOMIQUES $A+18n$.	COEFFICIENTS D'ABAISSEMENT $h_n^{(d)}$.	ABAISSEMENTS ATOMIQUES $H_n^{(d)} = h_n^{(d)} \times (A+18$
Chlorure de sodium...	$NaCl, 2H^2O$.	94,5	//	$\leqq$ 130,6 à 142,3
	$NaCl, 3H^2O^*$.	112,5	//	$\geqq$ 139,7 à 146,7
Potasse caustique.....	$KHO, 2H^2O$.	92	//	$\leqq$ 142
Chlorure de calcium ..	$CaCl^2, 15H^2O^*$.	381	0,460	175
Carbonate de potasse.	$K^2CO^3, 6H^2O^*$.	246	1,167	287
Sulfate de potasse....	K^2SO^4.	174	1,679	292
Sulfate de cuivre.....	$CuSO^4, 5H^2O$.	249,5	0,795	198

En désignant, d'une manière générale, par $H_n^{(d)}$ et $H_n^{(c)}$ les abaissements atomiques du maximum et du point de congélation pour un hydrate contenant n atomes d'eau ($n = 0$ si la substance est anhydre), nous pouvons conclure de ce qui précède que, *pour un seul et même sel, le rapport des abaissements atomiques* $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$ *a toujours la même valeur, quel que soit l'état d'hydratation du sel* (c'est-à-dire quelle que soit la valeur de n). Cette loi est probablement rigoureusement exacte; en tout cas, elle doit l'être très-approximativement.

Les expériences de Despretz ont fait reconnaître qu'une même quantité de substance, dissoute dans l'eau, abaisse le maximum de densité beaucoup plus que le point de congélation. Il doit donc exister une certaine dissolution de chaque substance de concentration telle, que la tempé-

rature de son maximum de densité est *la même* que celle de sa congélation.

J'ai désigné précédemment par μ la proportion de substance anhydre, et par τ la température de congélation et du maximum de densité de cette dissolution. Lorsque la quantité μ de substance anhydre peut être dissoute dans 100 parties d'eau à la température τ, sans subir d'autre altération chimique qu'un changement dans son état d'hydratation, il doit évidemment exister entre le rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$ et τ la relation suivante (dans laquelle θ représente la température du maximum de densité de l'eau pure) :

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}} = \frac{\tau - \theta}{\tau}.$$

Dans le tableau LVII sont résumées les valeurs de μ, de τ et de $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$ que nous avons calculées au § VII. Quant au sulfate et au carbonate de soude, nous avons dû admettre que ces sels sont altérés par l'action du dissolvant, ce qui ne nous a pas permis de calculer $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$.

Tableau LVII.

Rapport entre les abaissements atomiques.

NOMS DES SUBSTANCES.	FORMULES CHIMIQUES.	POIDS ATOMIQUES.	μ	τ	$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$
Potasse caustique...	KHO.	56	2,04	$-1^{\circ},30=-0^{\circ},32\frac{1}{2}\times 4$	4,08
Chlorure de sodium.	NaCl.	58,5	2,32	$-1^{\circ},32=-0^{\circ},33\times 4$	4,03
Id. de calcium	$CaCl^2$.	111	3,00	$-1^{\circ},31=-0^{\circ},32\frac{3}{4}\times 4$	4,05
Carbonate de potasse.	K^2CO^3.	138	2,17	$-0^{\circ},64=-0^{\circ},32\times 2$	7,25
Sulfate de potasse...	K^2SO^4.	174	2,7 à 2,77	$-0^{\circ},55=-0^{\circ},27\frac{1}{2}\times 2$; $-0^{\circ},62=-0^{\circ},31\times 2$	8,34 à 7,5
Sulfate de cuivre....	$CuSO^4$.	159,5	3,49	$-0^{\circ},39=-0^{\circ},39\times 1$	11,3
Carbonate de soude..	Na^2CO^3.	106	1,55	$-0^{\circ},60=-0^{\circ},30\times 2$	n
Sulfate de soude....	Na^2SO^4.	142	2,04	$-0^{\circ},57=-0^{\circ},28\frac{1}{2}\times 2$	n

En consultant le tableau LVII, on voit que, pour un premier groupe de substances (*potasse caustique, chlorure de sodium et chlorure de calcium*), les températures τ et les rapports $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$ sont sensiblement les mêmes. On peut admettre, comme approximation suffisante, $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}} = 4,0$, d'où $\tau = -1^{\circ},33\frac{1}{3}$. Pour un deuxième groupe (*carbonate et sulfate de potasse*), la température τ est environ de moitié moins éloignée de zéro, et le rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$ environ deux fois plus grand que pour le premier groupe (1). Enfin, pour le *sulfate de cuivre*, la température τ est trois

(1) A ce deuxième groupe se rattachent évidemment le *carbonate* et le *sulfate de soude*.

ou quatre fois moins éloignée de zéro, et le rapport $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$ est environ trois fois plus grand que pour le premier groupe.

Évidemment, il y a une relation simple. Ou bien *le rapport des abaissements atomiques* $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$ *est deux fois plus grand pour le deuxième groupe et trois fois plus grand pour le troisième que pour le premier;* ou bien, *l'abaissement du point de congélation de la dissolution qui se congèle à la température de son maximum de densité* (τ) *est deux fois plus petit pour le deuxième groupe, et trois* (*ou quatre*) *fois plus petit pour le troisième que pour le premier.* Ces deux relations ne peuvent pas subsister simultanément; c'est ce que montre l'équation

$$\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}} = \frac{\tau - \theta}{\tau}.$$

Pour décider laquelle des deux existe réellement, il faut attendre des mesures plus exactes et plus nombreuses des températures de congélation et du maximum de densité (1).

Mais ce qui résulte avec certitude des données expérimentales que nous possédons déjà, c'est que, pour la *potasse caustique* et les *chlorures de sodium* et de *calcium*, l'abaissement atomique du maximum de densité est égal (ou peu s'en faut) à quatre fois l'abaissement atomique

(1) En passant en revue les calculs de τ et de $\frac{H_n^{(d)}}{H_n^{(c)}}$ que nous avons faits au § VII, on reconnaît que les résultats numériques dont l'exactitude peut inspirer de beaucoup le plus de confiance sont ceux obtenus pour les *chlorures de sodium* et de *calcium* et le *carbonate de potasse*. D'après ceci, la seconde relation serait plus probable que la première.

du point de congélation. Cette relation, jointe à celles que nous avons déjà reconnues entre les abaissements atomiques et la constitution chimique des sels dans les dissolutions, nous autorise à conclure, d'une manière générale, que *pour tout le groupe des chlorures, bromures et iodures alcalins et alcalino-terreux, pour la potasse et la soude caustique, et probablement pour un grand nombre d'autres substances, l'abaissement atomique de la température du maximum de densité de leurs dissolutions aqueuses est sensiblement quatre fois plus grand que l'abaissement atomique de leur point de congélation. Celle d'entre les dissolutions de chacune de ces substances qui a son maximum de densité à la même température à laquelle elle se congèle a, comme point de congélation et température du maximum, la température* — 1°,33 C. *à quelques centièmes de degré près.*

Les quantités μ (tableau LVII) ne paraissent offrir aucune particularité (1).

---

(1) M. Fr. Rossetti a calculé la moyenne du rapport $\frac{D}{C}$ (rapport entre les abaissements du maximum et du point de congélation) pour sept d'entre les neuf substances étudiées par Despretz. Il a résumé ses résultats dans un tableau qui se trouve *Atti del reale Istituto Veneto, serie terza*, t. XIII, p. 1453, et qui a été reproduit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 370, et dans *Poggend. Ann.*, Supplément, t. V, p. 275. M. Rossetti en a conclu que « le rapport entre l'abaissement moyen du » *maximum* et l'abaissement correspondant du point de congélation a une » même valeur = 3,77 pour les chlorures (de sodium et de calcium), et » une valeur sensiblement double = 7,48 pour les sulfates et carbonates » de potasse et de soude et pour l'acide sulfurique monohydraté » (*Mémoire cité*, p. 1456).

Les résultats numériques de M. Rossetti sont d'une concordance frappante. Malheureusement il y a dans ses calculs trois importantes sources d'erreur qui rendent entièrement inexacts la plus grande partie de ses résultats. Ces trois sources d'erreur sont les suivantes :

1° M. Rossetti ne s'est pas servi pour ses calculs des données de Despretz sur la véritable température de congélation, lesquelles se trouvent dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. V, p. 21. A l'exception de celles sur le chlorure de sodium, qui se trouvent aussi dans le

Les relations entre les abaissements du point de congélation et du maximum de densité et les poids atomiques des sels permettent, en l'absence d'expériences directes, *de trouver par le calcul, pour un grand nombre de sels,*

Mémoire de Despretz sur le *maximum*, il ne paraît pas les avoir connues. Il ne s'est pas servi non plus de celles de M. Rüdorff, quoiqu'il ait reproduit les principales à la page 1423 de son propre Mémoire. Ce sont les données de Despretz sur la température de congélation à *l'état d'agitation* (comparez ce qui a été dit dans mon premier Mémoire, § 1), qui se trouvent *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXX, p. 61 et suiv., qui ont servi de base aux calculs de M. Rossetti. Or Despretz dit expressément qu'on ne peut trouver *aucune relation régulière* entre l'abaissement de la température de congélation « à l'état d'agitation » et la quantité de matière ajoutée à l'eau, attendu que cet abaissement « *varie souvent de plusieurs degrés* » (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. V, p. 21). Pour le chlorure de sodium, M. Rossetti s'est servi seulement des données déduites de ses propres expériences, sans tenir compte des résultats, très-différents par rapport au point de congélation, de Despretz et de M. Rüdorff.

2° M. Rossetti a négligé quelques-unes des données de Despretz sur la température de congélation « à l'état d'agitation » qui, s'il en avait tenu compte, auraient complétement changé ses résultats. Il avait pourtant reproduit dans son Mémoire (p. 1448) deux de ces chiffres (ayant rapport au sulfate de potasse) dont il n'a pas fait usage.

3° Enfin, quatre d'entre les données de Despretz sur la température de congélation « à l'état d'agitation » ne se retrouvent pas les mêmes dans le Mémoire de M. Rossetti qu'on les voit dans le Mémoire original de Despretz (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LXX, p. 61 et suiv.). Ces chiffres sont :

Pour le chlorure de calcium..	M = 3,71,	C = 1,92	au lieu de	3,92
	M = 7,43,	C = 3,28	»	5,28
Pour le sulfate de soude.....	M = 3,71,	C = 1,30	»	2,30
Pour le carbonate de soude..	M = 3,71,	C = 1,85	»	2,85

Avec les chiffres qui sont réellement dans le Mémoire de Despretz, M. Rossetti aurait trouvé pour le chlorure de calcium, par exemple, $\frac{D}{C} = 2,70$ au lieu de 3,77, et il ne lui aurait guère été possible d'en conclure, comme il l'a fait, que le rapport entre les deux abaissements a une valeur *identique* pour les chlorures de sodium et de calcium.

Il est difficile de comprendre comment, partant de données si erronées, M. Rossetti a même pu entrevoir la relation entre les deux abaissements dont il a été question dans le texte.

un produit particulier de condensation, l'hydrobenzoïne $C^{14}H^{14}O^2$. Un tel dérivé n'est pas encore connu avec l'aldéhyde. Ce dernier, en fixant H^2, se convertit en alcool, comme l'a démontré M. Wurtz. Mais ce chimiste, uniquement préoccupé d'établir ce dernier fait, n'a point cherché le produit de condensation qui résulterait de la fixation H^2 sur deux molécules d'aldéhyde. Un tel produit se forme néanmoins, mais en très-petite quantité, lorsqu'on traite l'aldéhyde en solution aqueuse par l'amalgame de sodium, en ayant soin de maintenir la liqueur légèrement acide. C'est un glycol butylénique, formé en vertu de la réaction suivante :

$$2C^2H^4O + H^2 = C^4H^{10}O^2.$$

L'auteur l'a isolé, en décantant et filtrant la liqueur aqueuse qui surnage le mercure, distillant pour recueillir l'alcool, épuisant par l'éther la liqueur aqueuse, résidu de la distillation, et évaporant enfin cette liqueur presque jusqu'à siccité.

En ajoutant de l'alcool au résidu, il a séparé du chlorure de sodium; en distillant la liqueur alcoolique, il a obtenu le glycol butylénique avec les derniers produits de la distillation. Il l'a purifié par des distillations fractionnées.

Le glycol butylénique obtenu avec l'aldéhyde est un liquide incolore, épais, semblable au glycol. Il bout entre 203°,5 et 204 degrés. Il possède une saveur sucrée, un peu piquante. Il se dissout aisément dans l'eau et dans l'alcool, mais non dans l'éther. Il ne passe qu'en petite quantité avec les vapeurs d'eau. L'auteur regarde comme très-probable que ce corps est un glycol, c'est-à-dire un corps renfermant deux fois le reste oxhydryle OH.

Toutefois il n'a pas encore établi, par l'expérience, sa nature alcoolique. Il s'est principalement appliqué, jusqu'à présent, à étudier ses produits d'oxydation, dans le

D'après ces formules, une dissolution à 10 parties de *chlorure de rubidium* pour 100 d'eau doit se congeler à — 2°,85 C., et avoir son maximum de densité à — 7°,40.

Une dissolution à 10 parties de *chlorure de césium* pour 100 d'eau doit se congeler à 2°,05 et avoir un maximum de densité à — 4°,20.

Une dissolution à 5 parties de *chlorure de lithium anhydre* pour 100 d'eau doit se congeler entre — 4°,2 et — 4°,3, et avoir son maximum de densité entre — 12°,9 et — 13°,4.

Des expériences directes montreraient, je crois, que ces chiffres sont très-voisins de la vérité.

Il me reste à faire remarquer que la congélation des dissolutions salines, dites *sursaturées* (pour lesquelles, dans les tableaux du § VII, les valeurs de M sont marquées d'un astérisque), est en tout point semblable à celle des dissolutions non saturées. *La marche des abaissements du point de congélation et de la température du maximum de densité des dissolutions salines, comme fonctions de la concentration, n'offre aucune particularité lors du passage de la dissolution de l'état non saturé à l'état dit* sursaturé.

SUR LE GLYCOL BUTYLÉNIQUE, NOUVEAU PRODUIT DE CONDENSATION DE L'ALDÉHYDE;

PAR M. A. KÉKULÉ (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

On sait que l'aldéhyde benzoïque C^7H^6O, en fixant de l'hydrogène, peut former, dans certaines circonstances,

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschafft zu Berlin*, t. V, p. 56, n° 2; 1872.

qu'on vient de développer sur la constitution du glycol butylénique, dérivé de l'aldéhyde, on serait conduit à attribuer à ce glycol aromatique la constitution suivante :

$$C^6H^5 - CH(OH) = C^6H^4 - CH^2(OH).$$

SUR LE PYRÈNE;

PAR M. GRAEBE (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

MM. Graebe et Liebermann ont eu à leur disposition un mélange de carbures d'hydrogènes solides, qui avaient passé en dernier lieu dans la distillation du goudron de houille. Ce mélange présentait le point de fusion 150 degrés, possédait une couleur jaune plus intense que celle de l'anthracène brut, et n'a commencé à bouillir qu'au-dessus de 360 degrés. Traité par le sulfure de carbone, il a laissé un carbure d'hydrogène fusible à une température très-élevée : c'est le chrysène, découvert par Laurent, et qui a été récemment étudié par M. Liebermann (2). La solution dans le sulfure de carbone renferme un carbure d'hydrogène que Laurent a eu entre les mains à l'état impur, il est vrai, et qu'il a désigné sous le nom de *pyrène*. L'auteur conserve ce nom pour le carbure d'hydrogène pur, dont la composition est représentée par la formule $C^{16}H^{10}$.

Pour l'isoler, on distille la solution dans le sulfure de carbone, et l'on traite par l'alcool chaud le résidu brun solide de cette distillation. On laisse refroidir l'alcool, on

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXIII, p. 285 (nouv. sér., t. LXXXII); juin 1872.

(2) *Ibid.*, p. 129, un Extrait du travail de M. C. Liebermann. A. W.

filtre, et l'on mêle la solution alcoolique froide à une solution alcoolique chaude, ou même froide, d'acide picrique, tant que le précipité rouge cristallin, qui se forme, augmente. Ce précipité, combinaison de pyrène et d'acide picrique, est recueilli sur un filtre, lavé à l'alcool, puis décomposé par l'ammoniaque. Le carbure d'hydrogène, ainsi isolé, est lavé à l'eau, et repris par l'alcool bouillant. On le fait cristalliser à plusieurs reprises jusqu'à ce qu'il présente le point de fusion 140 à 142 degrés. Au reste, un produit fusible à 130 degrés et préparé par le procédé qui vient d'être indiqué présente un degré de pureté suffisant pour qu'il puisse servir à la préparation des dérivés.

Le pyrène $C^{16}H^{10}$ se dépose de sa solution alcoolique en lamelles jaunâtres offrant une grande analogie avec celles que présente l'anthracène obtenu dans les mêmes circonstances. La teinte jaunâtre est très-tenace. On ne peut l'enlever que par une sorte de blanchiment, en exposant au soleil une solution de pyrène dans la benzine. De sa solution dans la benzine et l'éther, ou par cristallisation lente dans l'alcool, le pyrène se dépose, comme l'anthracène, en tables rhomboïdales assez grandes. Il fond à 142 degrés et ne se sublime que difficilement en petits cristaux tabulaires, qui se groupent quelquefois en fers de lance. Il distille sans altération à une température notablement supérieure à 360 degrés. Il est peu soluble dans l'alcool froid, mais lorsqu'il est mélangé à d'autres carbures d'hydrogène plus solubles dans ce liquide, il s'y dissout abondamment. Il est assez soluble dans l'alcool chaud, très-soluble dans la benzine, l'éther, le sulfure de carbone.

Il forme avec l'acide picrique une combinaison caractéristique, qui est en aiguilles rouges et qui se forme, comme la combinaison naphtalique jaune correspondante, par le mélange de solutions saturées à froid, d'acide picrique et de carbure d'hydrogène.

Par l'ensemble de ses propriétés chimiques, le pyrène se

rapproche de l'anthracène et de la naphtaline. Jusqu'ici l'auteur n'a pas réussi à le convertir par oxydation en un acide. Lorsqu'on le traite par l'acide nitrique, il forme des composés nitrogénés. Avec l'acide chromique, il donne une quinone. L'acide iodhydrique le convertit en combinaisons hydrogénées, analogues aux hydrures d'anthracène. Le brome s'y combine en formant des dérivés bromés. L'acide sulfurique s'y unit facilement à chaud en donnant des acides sulfoconjugués.

L'auteur décrit les dérivés suivants du pyrène.

Combinaison de pyrène et d'acide picrique $C^{16}H^{10} + C^6H^2(AzO^2)^3.OH$. — Grandes aiguilles rouges brillantes, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool chaud, dans l'éther, dans le sulfure de carbone.

Nitropyrène $C^{16}H^9(AzO^2)$. — On chauffe le pyrène pendant une ou deux heures au bain-marie avec un mélange de volumes égaux d'acide nitrique (densité 1, 2) et d'eau. La masse fondue et rougeâtre est lavée à l'eau après le refroidissement et reprise par l'alcool chaud. Aiguilles jaunes après un refroidissement lent ou prismes jaunes assez volumineux, fusibles entre 140 et 142 degrés.

Dinitropyrène $C^{16}H^8(AzO^2)^2$. — S'obtient en faisant bouillir le pyrène avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,45. Après lavage à l'eau et à l'alcool chaud, dans lequel il est presque insoluble, on le fait cristalliser dans l'acide acétique concentré. On l'obtient par le refroidissement en aiguilles fines, jaunes. Il brunit à 150 degrés et se décompose en partie à une température plus élevée. Peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, il se dissout assez facilement dans l'acide acétique cristallisable. Lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'acide nitrique d'une densité de 1,5, il se convertit en tétranitropyrène.

Tétranitropyrène $C^{16}H^6(AzO^2)^4$. — Lamelles brillantes, jaunâtres, ou aiguilles larges, à peine solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther, la benzine, l'acide acé-

tique froid, un peu plus solubles dans l'acide acétique bouillant, fusibles au delà de 300 degrés.

Dibromure de dibromopyrène $C^{16}H^{8}Br^{2}$, Br^{2}. — On l'obtient en exposant le pyrène finement pulvérisé à l'action des vapeurs de brome, sous une cloche, pendant un jour. Le produit obtenu, débarrassé de l'excès de brome par son exposition à l'air, est dissous dans la nitrobenzine bouillante, qui le laisse déposer par le refroidissement en aiguilles faiblement colorées en jaune.

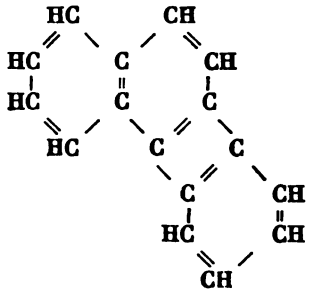
Tribromopyrène $C^{16}H^{7}Br^{3}$. — On l'obtient en ajoutant du brome à une solution de pyrène dans le sulfure de carbone. Il se forme de l'acide bromhydrique, et il se sépare un corps solide qu'on purifie par cristallisation dans la nitrobenzine. Aiguilles incolores, insolubles dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone, très-solubles à chaud dans la nitrobenzine et dans l'aniline.

Quinone du pyrène $C^{16}H^{8}(O^{2})''$. — Ce corps se forme par l'action de l'acide chromique sur le pyrène. L'oxydation est difficile : pour l'effectuer il convient d'ajouter de l'acide chromique solide à une solution chaude de pyrène, dans l'acide acétique. Dans ce cas, la réaction est vive, et il convient de prendre un vase spacieux en raison de l'effervescence qui se produit. La plus grande partie de la quinone produite se sépare pendant la réaction, le reste se précipite par l'addition de l'eau. C'est une poudre rouge; on la lave à l'eau et on la fait cristalliser dans l'acide acétique concentré. La quinone pyrénique se sépare de l'acide acétique en aiguilles ou en prismes d'un rouge clair ou foncé suivant l'épaisseur des cristaux. L'eau la précipite de cette solution sous forme d'une poudre rouge. Elle est très-peu soluble dans l'alcool, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone, assez soluble dans l'acide acétique chaud, très-soluble dans la nitrobenzine. Lorsqu'on la chauffe, elle se sublime en aiguilles rouges en se décomposant en grande partie. La poudre de zinc la réduit, au rouge, en pyrène. Soumise à l'ébullition avec de la pou-

dre de zinc et de la potasse, elle se dissout avec une couleur rouge et se sépare de nouveau par l'exposition à l'air. Par l'ensemble de ses propriétés, elle se place à côté de l'anthraquinone.

Hydrures de pyrène. — On ne parvient pas à hydrogéner le pyrène avec l'amalgame de sodium. Avec l'acide iodhydrique, on le convertit facilement en hydrures de pyrène. Dans ces recherches, on a employé de l'acide iodhydrique, bouillant à 127 degrés, en grand excès, et l'on a ajouté pour 1 partie d'hydrocarbure environ $\frac{1}{2}$ partie de phosphore amorphe. On a chauffé pendant huit à dix heures à 200 degrés. On a obtenu ainsi un mélange d'hydrures, dont on a pu séparer, par des cristallisations répétées dans l'alcool, un carbure d'hydrogène cristallisable en aiguilles et en prismes. C'est l'hexahydrure de pyrène $C^{16}H^{16}$. Il est très-soluble dans l'éther, la benzine, l'alcool bouillant. Il fond à 127 degrés. Il se distingue du pyrène en ce qu'il ne donne pas de combinaison avec l'acide picrique, par le mélange des solutions alcooliques. Lorsqu'on le chauffe au rouge, il se convertit de nouveau en pyrène.

En terminant, l'auteur émet une hypothèse sur la constitution du pyrène. Il admet que ce corps est formé par des systèmes d'atomes de carbone représentant des chaînes fermées, sans chaînes latérales. Il envisage le pyrène comme la *phénylène-naphtaline;* il représente sa constitution par la formule graphique suivante :



SUR LE CHRYSÈNE;

PAR M. C. LIEBERMANN (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Dans le mélange d'hydrocarbures qui a été traité par le sulfure de carbone, ainsi qu'il a été dit dans le Mémoire de M. Graebe (p. 124), le chrysène forme la partie difficilement soluble dans ce véhicule et la moins fusible. On l'a purifié en épuisant à plusieurs reprises la masse par le sulfure de carbone froid et comprimant chaque fois le résidu.

Il est resté un corps fusible à 240 degrés, et qui est du chrysène sensiblement pur. C'est une poudre grenue d'un jaune intense, présentant l'aspect de la fleur de soufre, et qui devient très-électrique par le frottement. Il est soluble dans les hydrocarbures du goudron de houille, qui passent à la distillation vers 150 degrés, et s'en dépose par le refroidissement en cristaux brillants jaunes. Cette teinte s'affaiblit après des cristallisations répétées, surtout dans l'éther, mais sans disparaître. Il est impossible de l'enlever, d'un autre côté, par une sorte de blanchiment, en exposant à la lumière des solutions saturées ou faiblement sursaturées.

Le point de fusion peut osciller entre 240 et 248 degrés; les premiers cristaux déposés fondent à une température un peu supérieure à celle du point de fusion des derniers, ces variations n'étant dues qu'à un mélange tout insignifiant de produits étrangers.

La composition du chrysène est exprimée par la formule $C^{18}H^{12}$.

Parmi les échantillons qui ont été soumis à l'analyse, le plus pur était un produit obtenu en chauffant le carbure

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 299 (nouv. série, t. LXXXII); juin 1871.

d'hydrogène jaune à 240 degrés avec de l'acide iodhydrique et du phosphore amorphe. On a obtenu ainsi une masse fondue fluorescente, qui s'est déposée des dissolvants sous forme de lamelles incolores, présentant une légère fluorescence bleue et sublimables en écailles d'un blanc d'argent.

L'auteur a cru devoir conserver le nom de *chrysène* au carbure d'hydrogène pur et incolore qu'il a obtenu. Il est fort peu soluble à froid, dans l'alcool, l'éther, la benzine, l'acide acétique glacial, un peu plus soluble dans le sulfure de carbone.

Ses meilleurs dissolvants sont les carbures peu volatils du goudron de houille et l'acide acétique chaud. Il s'en sépare par le refroidissement, sous forme d'écailles cristallines légères, d'un jaune brillant. L'alcool bouillant le laisse déposer sous forme de lamelles rhombiques plus volumineuses. C'est le moins soluble de tous les carbures d'hydrogène connus.

Il se sublime, non sans décomposition partielle, en affectant des formes rappelant celles de l'anthracène. Il est peu soluble dans l'acide sulfurique froid. L'acide chaud le dissout avec une coloration verte. En employant un grand excès d'acide sulfurique chaud, on le transforme en acides sulfoconjugués. L'acide nitrique monohydraté le dissout, même à froid, et le convertit en un dérivé nitrogéné. Lorsqu'on fait bouillir une solution acétique de chrysène avec de l'acide chromique, on transforme le carbure d'hydrogène en une quinone d'un beau rouge orangé. Avec un grand excès d'acide chromique, on obtient de l'acide phtalique. L'acide picrique et le chrysène, dissous à l'ébullition dans la benzine, s'unissent avec formation d'un composé cristallisable en longues aiguilles orangées, brunâtres. Ce corps renferme

$$C^{18}H^{12} + C^6H^2(AzO^2)^3OH.$$

Le chrysène incolore se forme comme produit accessoire, pendant l'oxydation du carbure d'hydrogène par l'acide

nitrique. Il se forme abondamment lorsqu'on fait bouillir le produit jaune avec de l'alcool additionné d'une petite quantité d'acide nitrique. Le point de fusion de ce chrysène incolore est situé entre 248 et 250 degrés.

L'auteur décrit les dérivés suivants du chrysène.

Mononitrochrysène $C^{18}H^{11}(AzO^2)$. — Obtenu en faisant bouillir le chrysène avec de l'alcool auquel on ajoute une petite quantité d'acide nitrique, d'une densité de 1,4. L'eau le précipite de l'alcool.

Tétranitrochrysène $C^{18}H^{8}(AzO^2)^4$. — Se forme par l'action de l'acide nitrique fumant sur le chrysène. L'eau le précipite de la solution sous forme d'une poudre jaune peu soluble.

Bromochrysène. — On obtient divers dérivés bromés du chrysène en faisant réagir le brome sur ce carbure d'hydrogène délayé dans le sulfure de carbone. On purifie le produit par cristallisation dans la benzine, qui le laisse déposer en magnifiques aiguilles incolores. C'est un mélange de di- et de tribromochrysène.

Chrysoquinone $C^{18}H^{10}(O^2)''$. — On dissout du chrysène bien cristallisé dans l'acide acétique glacial. On ajoute de l'acide chromique par petites portions (1 $\frac{1}{2}$ le poids du chrysène), et l'on chauffe à l'ébullition.

On filtre la liqueur bouillante et l'on ajoute de l'eau. Le produit d'oxydation se précipite; on le recueille sur un filtre et on le lave à l'eau bouillante. Il reste un précipité orangé qui devient plus foncé après la dessiccation. Pour le purifier, on le dissout dans l'acide sulfurique froid, qui laisse quelques paillettes incolores de chrysène, et l'on précipite la solution sulfurique par l'eau. On dissout le précipité dans la benzine bouillante, qui l'abandonne par l'évaporation sous forme d'aiguilles d'un jaune orangé.

La chrysoquinone est médiocrement soluble à chaud dans l'alcool, la benzine, l'acide acétique glacial. La solution alcoolique la laisse déposer en lamelles rhombiques allongées. Elle se dissout difficilement dans l'éther et dans

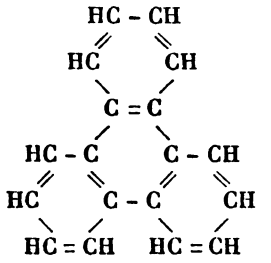
le sulfure de carbone. Son point de fusion paraît situé à 220 degrés.

Le produit fondu se solidifie en longs cristaux orangés. Lorsqu'on chauffe, la chrysoquinone distille plutôt qu'elle ne se sublime, et laisse beaucoup de charbon. L'acide sulfurique froid la dissout avec une magnifique couleur d'un bleu tendre. Cette couleur est caractéristique et permet de reconnaître une trace de chrysoquinone. Dans cette liqueur bleue, la quinone existe en dissolution. Lorsqu'on chauffe, elle entre en combinaison, pour former un acide sulfoconjugué, et l'on aperçoit une teinte rouge passagère. Chauffée au rouge avec de la poudre de zinc, la chrysoquinone est réduite en chrysène. Lorsqu'on la fait bouillir avec de la poudre de zinc et de la potasse, on obtient une liqueur jaune qui, traitée par les acides à l'abri du contact de l'air, laisse déposer des flocons presque incolores de *chrysohydroquinone*. Cette dernière combinaison, un peu plus stable que l'anthra-hydroquinone, se convertit peu à peu par oxydation en chrysoquinone. Elle se dissout dans l'acide sulfurique avec une coloration verte, et lorsqu'on agite cette solution avec de l'air ou qu'on la chauffe doucement, elle prend la couleur bleue caractéristique de la chrysoquinone.

Dichlorochrysoquinone et décachlorochrysène. — Ces corps résultent de l'action du perchlorure de phosphore sur la chrysoquinone. Le premier $C^{18}H^{8}Cl^{2}(O^{2})''$ se forme par l'action de deux molécules de perchlorure sur une molécule de chrysoquinone; le second, par l'action d'un grand excès de perchlorure à 220 degrés. Dans ce cas, les deux groupes oxhydryles de l'hydroquinone sont remplacés par le chlore. On obtient ainsi un corps d'un jaune rougeâtre, résineux, incristallisable, soluble dans le sulfure de carbone, et qui renferme $C^{18}H^{2}Cl^{10}$.

Tétranitrochrysoquinone $C^{18}H^{6}(AzO^{2})^{4}(O^{2})''$. — Corps orangé, presque insoluble dans la plupart des véhicules, et qui se forme par l'action de l'acide nitrique fumant sur la chrysoquinone.

Constitution du chrysène. — Le chrysène, parmi tous les carbures d'hydrogène le plus riche en atomes de carbone, est caractérisé par l'ensemble de ses propriétés comme un terme de la série ascendante naphtaline-anthracène. Il paraît donc légitime de lui attribuer une constitution analogue, ainsi que l'a proposé Strecker. En supposant que le corps décrit dans ce Mémoire soit identique avec celui que M. Berthelot a obtenu avec la benzine, on pourrait envisager le chrysène comme formé par la soudure de trois anneaux benziques, avec élimination d'hydrogène, ainsi que le fait voir la formule suivante :



FAITS POUR SERVIR A L'HISTOIRE DE L'INDIUM ;

PAR M. J. BAYER (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

L'auteur s'est appliqué à la recherche d'un procédé propre à la préparation de quantités notables d'oxyde d'indium pur. Celui qu'il recommande est fondé sur la propriété que possèdent les sels solubles de l'indium d'être précipités complétement par l'ébullition avec du bisulfite de sodium, les métaux qui accompagnent l'indium dans ses

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 372 (nouv. sér., t. LXXXII); juin 1871.

solutions n'étant pas précipités ou n'étant précipités qu'incomplétement dans ces circonstances. Pour appliquer ce procédé à la préparation de l'oxyde d'indium pur, il convient d'opérer de la manière suivante :

Le zinc de Freiberg, qui est la source d'indium la plus productive, est traité par l'acide chlorhydrique du commerce, jusqu'à dissolution presque complète. La solution étant laissée en contact pendant vingt-quatre à trente-six heures avec le résidu, l'indium se précipite sur le zinc en excès ; on décante alors avec précaution la solution de chlorure de zinc, on sépare par lévigation le métal précipité du zinc non attaqué ; on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique au dépôt, de manière à dissoudre le chlorure de zinc qu'il renferme ; on lave à l'eau bouillante le précipité métallique qui reste et on le traite par l'acide nitrique.

Il se dissout, sauf une petite quantité d'acide stannique ; on ajoute ensuite de l'acide sulfurique en excès sans filtrer, et l'on évapore jusqu'à ce que l'acide nitrique soit complétement chassé. Le plomb se précipite alors à l'état de sulfate, et si l'on ajoute de l'eau, les autres métaux, c'est-à-dire l'indium, le zinc, le cadmium, le cuivre, le fer, se dissolvent à l'état de sulfates, en même temps qu'une trace de plomb. On filtre, on lave le précipité, et l'on ajoute à la liqueur filtrée un excès d'ammoniaque. Le cuivre, le zinc, le cadmium, restent en dissolution ; le fer et l'indium sont précipités à l'état d'hydrates, en retenant quelques traces des métaux précédents. Après avoir bien lavé le précipité, on le dissout dans la plus petite quantité possible d'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir la solution avec un excès de bisulfite de sodium, jusqu'à ce que l'odeur de l'acide sulfureux ait à peu près disparu. Le sulfite d'indium se précipite entièrement à l'état d'une poudre blanche, finement cristalline. On recueille ce sulfite sur un filtre, on le lave à l'eau bouillie chaude, en évitant le contact de l'air, de peur qu'il ne se forme une certaine quantité d'un

composé ferrique insoluble. S'il en était ainsi, le mieux serait de dissoudre de nouveau le sulfite et de le purifier par une nouvelle précipitation, au moyen du bisulfite de sodium.

Le sulfite d'indium, ainsi obtenu, peut renfermer des traces de sulfite de plomb et de sulfite sodique, ce dernier étant facilement entraîné par les composés insolubles d'indium.

On enlève les impuretés en dissolvant le sel dans l'acide sulfureux, qui laisse le sulfite de plomb, filtrant et faisant bouillir la solution filtrée. A mesure que l'acide sulfureux se dégage, le sulfite d'indium se dépose à l'état de pureté.

C'est un sulfite basique dont la composition est exprimée par la formule $(SO^3)^3In^2 + In^2O^3 + 8H^2O$. Cette formule est calculée d'après le poids atomique de l'indium 113,4, chiffre qui résulte des recherches de M. Bunsen sur la chaleur spécifique de ce métal.

Le sulfite d'indium est une poudre cristalline blanche, légère, qui se dépose en cristaux reconnaissables à la loupe, lorsqu'on abandonne à l'évaporation spontanée sa solution dans l'acide sulfureux. Il se dissout facilement dans les acides, en dégageant de l'acide sulfureux. Il est donc très-propre à la préparation d'autres sels d'indium. A 100 degrés, il perd $3H^2O$; de 100 à 260 degrés, graduellement le reste de son eau. A 280 degrés, il commence à perdre du gaz sulfureux. Chauffé au rouge, il laisse de l'oxyde coloré en gris par une petite quantité d'indium réduit.

L'insolubilité de ce sulfite permet de séparer l'indium sous cette forme, si l'on a soin, toutefois, de répéter la précipitation, dans le cas où la liqueur renferme beaucoup de fer, comme il a été dit plus haut.

L'auteur a essayé de former un nitrite d'indium, en ajoutant à du chlorure d'indium une solution de nitrite de potassium. A froid, la liqueur est restée claire; à l'ébulli-

tion, il s'est formé un précipité blanc, en même temps que de l'acide nitreux s'est dégagé. Le précipité est de l'hydrate d'indium $In^2O^3, 3H^2O$ (1).

SUR L'ALIZARINE ARTIFICIELLE;

PAR M. W.-H. PERKIN (2).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Ce travail a pour but de constater l'identité de l'alizarine artificielle, obtenue par MM. Graebe et Liebermann (3), et dérivant de l'anthracène, avec l'alizarine extraite de la garance. D'après l'auteur, cette identité est absolue. Il a employé, pour faire la comparaison, de l'alizarine artificielle pure, sublimée ou non sublimée, et de l'alizarine naturelle purifiée par sublimation.

Les deux corps cristallisent en aiguilles ordinairement courbes, surtout lorsqu'elles sont petites.

Ils donnent, avec la potasse, des solutions violettes de même teinte; ils teignent les étoffes mordancées, en donnant les mêmes nuances, qui supportent également bien le savonnage.

Dissous dans l'alcool, ils donnent, avec l'acétate de cuivre, des solutions pourpres de même teinte.

Examinées au spectroscope, leurs solutions alcalines donnent les mêmes bandes d'absorption.

Comme l'alizarine naturelle, l'artificielle se convertit en acide phtalique lorsqu'on l'oxyde par l'acide nitrique.

La purpurine diffère notablement, comme on sait, de l'alizarine. Elle se dissout dans les alcalis avec une cou-

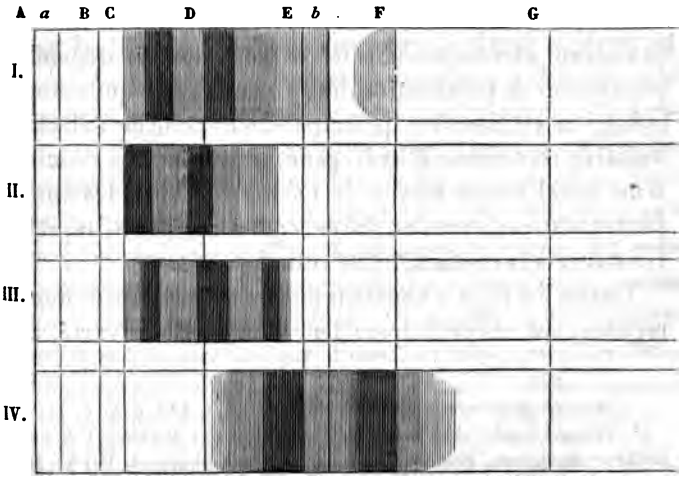
(1) H = 1, O = 16, S = 32. D'après le poids atomique, 113,4, l'oxyde d'indium est In^2O^3. L'auteur formule le sulfite $2In^2O^3, 3SO^2 + 8HO$ dans la notation en équivalents H = 1, O = 8, S = 16.

(2) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. VIII, p. 135, et *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLVIII, p. 315 (nouv. série, t. LXXXII).

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXI, p. 292.

leur rouge clair, tandis que l'alizarine donne une solution d'un beau violet. Sa solution dans l'alun est d'un rouge clair, avec une fluorescence jaune, et montre au spectroscope deux bandes dans la partie verte. Toutefois, d'après M. Schunk, la purpurine n'est point fixée sur les étoffes dans les procédés de teinture. La couleur toute prête pour l'impression ne renferme point de purpurine, comme l'auteur s'en est assuré à l'aide du spectroscope; et même, si l'on traite par la potasse un tissu teint à la garance, après avoir enlevé le mordant avec l'acide chlorhydrique, on obtient une solution d'un bleu violet, comme avec l'alizarine pure. En ce qui concerne les bandes d'absorption de l'alizarine, l'auteur ajoute qu'il existe un corps qui, dans certaines circonstances, donne un spectre d'absorption très-semblable à celui de cette dernière substance, et qu'on pourrait confondre avec lui : c'est l'acide sulfoxyanthraquinonique $C^{14}H^{6}O^{2}.OH.SO^{3}H$.

La *figure* suivante montre les spectres d'absorption de l'alizarine, de la purpurine et de l'acide sulfoxyanthraquinonique. On voit que la solution de ce dernier dans la potasse donne une bande distincte du côté de E.



I. Alizarine en solution dans la potasse alcoolique.
II. Acide *sulfoxyanthraquinonique* dissous dans la potasse alcoolique.
III. Acide sulfoxyanthraquinonique dissous dans la potasse aqueuse.
IV. Purpurine dissoute dans le sulfate d'alumine.

REMARQUES RELATIVES AUX OBSERVATIONS DE M. F. LEBLANC SUR LA PILE A DEUX LIQUIDES;

PAR M. EDM. BECQUEREL.

M. F. Leblanc a publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXV, p. 323, mars 1872, un Mémoire ayant pour titre « Observations sur la pile à » deux liquides et sur les modifications qui peuvent faire » varier l'énergie de la pile de Bunsen. »

Comme les principes sur lesquels reposent les piles à deux liquides ont été établis par mon père, il y a plus de quarante ans, dans ce Recueil même, et qu'il n'en est pas fait mention dans la partie historique de la Note de M. F. Leblanc, je désire faire quelques remarques à cette occasion. Je rappellerai donc que mon père a fait connaître pour la première fois la pile à sulfate de cuivre en 1829 (1), et qu'il a signalé le rôle de l'acide azotique dans les éléments voltaïques en formant le couple à deux liquides, acide azotique et potasse, sans l'intervention d'un métal altérable (2). Il a montré alors que la diminution d'intensité du courant électrique dans les couples simples dépend du phénomène de polarisation des électrodes. Lorsque cette polarisation est détruite, principalement celle de l'électrode négative recouverte d'hydrogène, et cela par la réduction d'un métal ou au moyen de l'acide azotique, les couples sont rendus constants en durée, comme en intensité, si leur résistance à la conductibilité reste la même.

Toutes les piles à courants constants, imaginées depuis, reposent sur ces principes; leur forme seule a varié, ainsi

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLI, p. 21 et 29; 1829.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. I, p. 455; 1835. — BECQUEREL, *Traité d'Électricité* en 7 volumes, t. III, p. 292 et t. V, 2e Partie, p. 215.

que les liquides ou les corps placés autour de l'électrode négative, lesquels donnent à ces piles une énergie plus ou moins grande.

Quant aux divers sujets dont il est question dans la Note de M. F. Leblanc, ils me paraissent plutôt se rapporter à une comparaison de certains couples au point de vue économique qu'à une analyse détaillée des différents phénomènes, tels que polarisation, force électro-motrice, résistance à la conductibilité, diffusion, etc., que présentent ces couples. Je me bornerai donc à ces remarques en renvoyant pour plus de détails sur la question aux deux Mémoires cités plus haut, ainsi qu'à la Notice sur les piles à courant constant (1), et aux recherches que j'ai publiées sur les piles voltaïques (2).

SUR LA PYRUVINE;

PAR M. SCHLAGDENHAUFFEN.

Il existe quatre combinaisons d'acide tartrique et de glycérine. On les obtient en chauffant plus ou moins longtemps le mélange de ces deux corps à des températures variant entre 100 et 140 degrés. Berzelius a découvert le premier acide de la série : l'acide tartroglycérique. M. Desplats, en chauffant parties égales de glycérine et d'acide tartrique pendant cinquante heures en présence d'une certaine quantité d'eau, a découvert un acide bibasique auquel il a donné le nom *d'acide ditartroglycérique*. En portant la température à 140 degrés, il a obtenu un nouveau corps, l'anhydride du précédent; ce nouvel acide ditartroglycérique est monobasique. Enfin, en maintenant la tem-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. III, p. 436; 1841.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVIII, p. 200. — *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers*, t. I, p. 257; 1861. — BECQUEREL, *Résumé de l'Histoire de l'Électricité*, p. 204. Paris, 1858.

pérature à 140 degrés et en changeant la proportion du corps, de façon à avoir 20 parties d'acide tartrique et 1 partie de glycérine, il a obtenu de l'acide tritartroglycérique.

En chauffant vers 200 degrés le mélange de glycérine et d'acide tartrique, nous avons obtenu un glycéride auquel nous avons donné le nom de *pyruvine*.

Voici les conditions dans lesquelles se produit ce corps. On chauffe modérément sur un fourneau à gaz 150 parties de glycérine et 150 parties d'acide tartrique, dans un appareil distillatoire, au bain de sable. On augmente graduellement la température pendant trois jours. L'acide tartrique fond dans la glycérine, le mélange jaunit, il distille de l'eau et il se dégage de l'acide carbonique pendant deux jours. Plus tard, le col de la cornue se tapisse de cristaux; il passe dans le récipient un acide libre avec une certaine quantité d'acroléine. A partir de ce moment, la masse de la cornue s'empâte et noircit. Nous n'avons pas poussé plus loin l'action de la chaleur, de crainte d'obtenir une trop grande quantité d'acroléine et d'être incommodé par la présence de ce corps.

Les cristaux qui ont principalement fixé notre attention ont été retirés, exprimés entre du papier et débarrassés de l'acide dont ils étaient imprégnés, par des cristallisations répétées dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Purifiés par ces diverses opérations, le poids des cristaux représentait environ 5 à 7 p. 100 du poids de l'acide tartrique employé.

En variant les proportions de glycérine et d'acide tartrique, nous sommes arrivés à des résultats semblables. Ainsi une seconde expérience, faite avec 300 grammes de glycérine et 100 grammes d'acide tartrique, nous a fourni 6 grammes de cristaux impurs. Avec 250 parties de glycérine et 100 d'acide tartrique, nous avons obtenu à peu près le même poids de cristaux. Les diverses phases de la réaction ont toujours été les mêmes : à 170 degrés, il commence à se dégager de l'acide carbonique; entre 170 et 180 degrés, il se dépose des cristaux dans le col de la cor-

nue; au delà de 180 degrés, il se dégage encore des torrents d'acide carbonique, au point de produire parfois une quantité de mousse très-considérable. A 200 degrés, il passe de l'acroléine; à 220, le mélange de la cornue prend une teinte jaune orange; au delà de 220 et jusqu'à 280 degrés, la masse brunit de plus en plus et se transforme en une pâte épaisse.

Nous n'avons pas examiné le produit fixe restant dans la cornue. Le liquide acide du récipient, traité par l'éther et le chloroforme, fournit une certaine quantité de cristaux, pareils à ceux dont nous venons de parler, et représentant environ le $\frac{1}{3}$ du poids des cristaux du col de la cornue. Il s'ensuit que le rendement total de l'opération est de 8 à 9 pour 100 du poids de l'acide tartrique employé. Le liquide acide qui passe dans le récipient, en même temps que l'acroléine, renferme sans aucun doute les produits de décomposition de l'acide pyruvique.

La moyenne des trois analyses indique que la formule brute du corps cristallisé est $C^6H^{10}O^5$. Les expériences qui suivent démontrent que sa formule rationnelle est

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^2 \\ C^3H^3O^2 \end{matrix}\right\} O^3,$$

car, avec les réactifs, convenablement choisis, on peut régénérer la glycérine

$$\left.\begin{matrix} C^3H^{5'''} \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^3,$$

et l'acide pyruvique

$$\left.\begin{matrix} C^3H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2.$$

Ce corps est donc un glycéride. Nous lui donnons le nom de *pyruvine*, pour rappeler que le radical de l'acide pyruvique, produit pyrogéné de l'acide tartrique, entre dans sa composition moléculaire.

La pyruvine est un corps cristallin blanc, sans action

sur les papiers réactifs ; elle fond à 78 degrés et se combine à la température du bain-marie sous forme de lames brillantes. Elle bout à 242 degrés. A cette température, le produit en ébullition change de couleur, brunit et devient acide.

L'alcool dissout la piruvine sans la décomposer.

Alcool.

100	parties à	80° C.	en dissolvent	15	parties à 20°
100	»	92 C	»	»	20

La solubilité dans l'éther est la suivante :

Éther.

4	parties dissolvent	1	partie à 36°
8	»	»	28
16	»	»	10
20	»	»	00

Le sulfure de carbone la dissout moins bien que l'éther, puisqu'il faut :

8 parties de dissolvant pour 1 partie de pyruvine à la température de 35 degrés.

40 parties de dissolvant pour 1 partie de pyruvine à la température de zéro.

C'est le véhicule au moyen duquel on obtient les plus beaux cristaux. La solution de pyruvine dans le sulfure de carbone, évaporée à l'air libre dans un tube d'essai, a déposé des cristaux de 7 centimètres de long.

La benzine la dissout difficilement.

100	parties de benzine	dissolvent	2	parties de pyruvine à	40°
100	»	»	8	»	60

La solubilité dans l'essence de térébenthine est à peu près la même que dans le sulfure de carbone.

La glycérine dissout la pyruvine moins bien que les autres véhicules, car il faut :

15	parties de glycérine	pour en dissoudre	1	partie à 60°
35	»	»	»	40
90	»	»	»	10

Le chloroforme est son meilleur dissolvant. Le tableau suivant le prouve :

Chloroforme.			Pyruvine.		
100	parties	dissolvent	240	parties à	55°
100	»	»	220	»	50
100	»	»	160	»	40
100	»	»	120	»	30
100	»	»	80	»	20

L'eau la dissout en la décomposant. Une solution récente de pyruvine dans l'eau ne paraît pas acide au papier; au bout de quelques minutes, la solution aqueuse tache le papier réactif. Après une demi-heure, la réaction rouge est beaucoup plus sensible, et, au bout d'un jour, le papier rougit autant qu'avec l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu; on peut en conclure que l'eau décompose la pyruvine. C'est le véhicule qui nous a servi à la décomposer d'une manière complète et à obtenir de l'acide pyruvique libre et de la glycérine. Après avoir fait bouillir $0^{gr},50$ de pyruvine avec 15 centimètres cubes d'eau, et évaporé au bain-marie, nous n'avons plus obtenu de corps cristallisable, mais une masse sirupeuse qui, neutralisée avec du carbonate de potasse, a fourni du pyruvate alcalin visqueux et un liquide soluble dans l'alcool, d'une saveur sucrée, colorant en bleu le sulfate de cuivre en présence d'un excès de potasse caustique.

La potasse caustique agit de la même manière que l'eau. Elle décompose le glycéride en donnant naissance, d'une part, à un pyruvate sirupeux, colorant les sels ferreux en rouge, les sels cuivriques en vert; d'autre part il se forme de la glycérine libre, reconnaissable à sa saveur particulière et à sa transformation en acroléine par la chaleur.

La baryte caustique donne un résultat analogue. Son pyruvate est tout à fait gommeux.

Les deux décompositions par les liqueurs caustiques ont été faites dans des tubes fermés, maintenus au bain-marie

pendant deux jours, mais on réussit également à opérer ces transformations en chauffant à feu nu.

L'acide acétique ordinaire dissout la pyruvine. 6 parties en dissolvent 1 à 30 degrés; 10 parties d'acide en dissolvent 1 à 18 degrés.

L'acide chlorhydrique la dissout sans produire de gaz.

En chauffant la pyruvine au bain-marie avec de l'acide sulfurique, on obtient un dégagement abondant d'oxyde de carbone; avec l'élévation de la température, on arrive à une décomposition plus profonde; il se produit alors de l'acide sulfureux.

L'acide nitrique n'agit pas à froid; mais, à la température du bain-marie, on observe une oxydation énergique, dégagement de vapeurs nitreuses et formation d'acide oxalique.

Lorsqu'on ajoute à un mélange de 4 centimètres cubes d'acide sulfurique, et de 2 centimètres cubes d'acide nitrique, à la température de 40 à 50 degrés, 1 gramme de pyruvine, il se produit, au bout de quelques minutes, une réaction extrêmement vive; il se dégage des torrents de vapeurs nitreuses, et il reste un résidu noir précipitable par l'eau. Ce résidu, recueilli sur filtre et lavé, finit par disparaître presque complétement.

La pyruvine n'exerce aucune action sur les dissolutions métalliques : les solutions de fer, d'urane, de plomb, de cuivre, d'argent et d'or ne sont précipitées ni à froid ni à chaud; mais la solution aqueuse de ce corps, maintenue à l'ébullition pendant une heure environ, ou chauffée au bain-marie, finit par donner les mêmes réactions que la glycérine mélangée d'acide pyruvique : on voit que l'hypermanganate est réduit à froid et à chaud; que le sulfate de cuivre verdit et se transforme en un sel gommeux, caractéristique du pyruvate; cette liqueur, plus tard sursaturée de potasse, prend une belle teinte bleue, coloration caractéristique de la glycérine. Enfin les sels d'or se réduisent avec la glycérine.

OBSERVATIONS SUR LA DISTILLATION SIMULTANÉE DE PLUSIEURS LIQUIDES NON MISCIBLES OU SANS ACTION DISSOLVANTE SENSIBLE L'UN SUR L'AUTRE;

PAR MM. ISIDORE PIERRE ET ÉD. PUCHOT.

I. — *Eau et alcool amylique.*

Dans nos études sur les produits de la distillation des alcools de fermentation, nous avions signalé le fait remarquable que présente la distillation d'un mélange d'alcool amylique pur et d'eau, fait qui peut se résumer ainsi :

Lorsqu'on chauffe ensemble, dans un appareil distillatoire, de l'alcool amylique et de l'eau, la température s'uniformise rapidement entre les deux liquides et s'élève progressivement jusqu'à 96 degrés C.

A cette température, le liquide entre en pleine ébullition, et *les indications thermométriques deviennent remarquablement constantes, et absolument les mêmes dans les deux liquides.*

Il passe à la distillation un mélange trouble d'eau et d'alcool amylique, qui se sépare promptement en deux couches distinctes : l'une, supérieure, se compose d'alcool amylique; l'autre, inférieure, n'est autre chose que de l'eau.

Si, pendant le cours de la distillation, on examine à diverses reprises les deux couches du liquide condensé, en multipliant les fractionnements successifs du produit ainsi obtenu, on reconnaît que, *pendant toute la durée de l'opération, et aussi longtemps que la température d'ébullition se maintient à 96 degrés, les volumes de l'eau et de l'alcool amylique condensé sont entre eux dans un rapport constant, qui est presque exactement celui de*

2 *à* 3 (41,5 à 60). L'expression de ce rapport est, en volume, 0,69, et en poids 0,86.

Les choses se maintiennent en cet état jusqu'à ce que, l'une des deux substances venant à manquer, il ne reste plus dans l'appareil que de l'eau pure, s'il contenait primitivement plus de 41,5 volumes d'eau pour 60 volumes d'alcool amylique, ou qu'il ne reste plus que de l'alcool amylique, si ce dernier avait été mis en excès, c'est-à-dire si la proportion primitive dépassait 144,6 parties d'alcool (en volume) pour 100 parties d'eau.

Dans le premier cas, la température s'élève rapidement à 100 degrés centigrades; dans le second cas, à 130 degrés.

Ce triple résultat :

Température d'ébullition constante,

Température d'ébullition inférieure à celle du plus volatil des deux liquides,

Constance du rapport des deux substances qui distillent simultanément,

Ce triple résultat, disons-nous, a paru chose assez remarquable en elle-même d'abord, et ensuite par les conséquences pratiques, sur lesquelles nous reviendrons bientôt (1).

II. — *Eau et alcool butylique.*

Évidemment il ne fallait pas voir dans le phénomène dont nous venons de rendre compte un fait isolé, singulier, mais plutôt un cas particulier d'une loi générale,

(1) Lorsqu'on distille de l'alcool amylique, non plus en présence de l'eau pure, mais en présence d'une dissolution de potasse assez étendue, les proportions relatives d'eau et d'alcool qui passent à la distillation ne paraissent pas sensiblement altérées. Toutefois, à mesure que la dissolution de potasse se concentre, la proportion d'eau tend à diminuer par rapport à celle de l'alcool amylique.

dont il est important de chercher à découvrir l'expression.

Nous avons donc soumis à la même série d'épreuves l'alcool butylique, assez peu soluble dans l'eau pour pouvoir être assimilé, sous ce rapport, à l'alcool amylique.

Nous avons mis dans une cornue de l'eau et de l'alcool butylique, et chauffé ensuite le mélange, après avoir ajouté dans la cornue quelques bouts de fil de platine et deux ou trois petits fragments de pierre ponce, pour régulariser l'ébullition.

La température s'est d'abord progressivement élevée jusqu'à 90°,5 ; à ce point, le liquide était en pleine ébullition.

La température est alors restée *remarquablement stationnaire, jusqu'à complète disparition de l'alcool butylique en présence d'un excès d'eau. Si au contraire l'alcool butylique se trouve en excès par rapport à l'eau, la température d'ébullition reste constante jusqu'à la complète disparition de l'eau.*

Dans une première série d'observations faites avec un excès d'alcool butylique, en fractionnant les produits condensés pendant la distillation, nous y avons constamment trouvé, sur 6 parties en volumes, 5 parties d'alcool butylique et 1 d'eau.

Voici, d'ailleurs, les résultats numériques des observations :

Températures d'ébullition.	Alcool recueilli.	Eau.
90,5°	50cc	10cc
90,5	100	20
90,5	150	30
90,5	200	40
90,5	250	50
90,5	300	60
90,5	350	70

Dans une seconde série d'observations faites avec un excès d'eau, nous avons obtenu les résultats suivants :

Températures d'ébullition.	Alcool recueilli.	Eau.
°	cc	cc
90,5	50	10
90,5	100	20
90,5	150	30
90,5	200	40
90,5	250	50
90,5	300	60
90,5	350	70

Il est impossible de trouver, dans les résultats, une constance plus complète et plus remarquable.

Lorsque, par suite de la continuation de la distillation, l'une des deux substances, l'eau ou l'alcool, vient à rester seule dans la cornue, la température s'élève assez rapidement à 100 degrés, si l'eau prédominait, ou à 108 degrés, si c'était l'alcool butylique. Nous retrouvons donc encore ici, comme dans le cas de l'alcool amylique :

Température d'ébullition constante;

Température d'ébullition inférieure à celle du plus volatil des deux liquides;

Constance du rapport des quantités des deux substances qui distillent simultanément.

(Le rapport de l'eau à l'alcool est, en volume, 0,20, et en poids, 0,25.)

III. — *Eau et valérianate amylique.*

Dans les deux mélanges précédemment soumis à l'expérience, la différence entre les températures d'ébullition des deux liquides mélangés n'était pas très-considérable; elle s'élevait à 8 degrés dans un cas, à 30 degrés dans l'autre.

Nous avons voulu voir si les mêmes lois s'observeraient sur un mélange dont les deux parties offriraient un plus grand écart dans leurs températures d'ébullition respectives.

Nous avons, en conséquence, opéré sur un mélange d'eau et de valérianate amylique qui présentent, entre leurs températures d'ébullition, un écart de 90 degrés.

Après avoir mis dans une cornue 215 centimètres cubes de valérianate amylique préalablement purifié, puis 220 centimètres cubes d'eau distillée, nous y avons ajouté quelques fragments de pierre ponce et quelques bouts de fil de platine, afin de régulariser l'ébullition; puis nous avons chauffé le mélange.

Lorsque la température d'ébullition parut se maintenir constante, nous avons commencé nos observations, en fractionnant le liquide condensé pendant la distillation.

Températures d'ébullition.	Éther condensé.	Eau.
°	cc	cc
100	27,5	52,5
100,1	42	78
100,05	56	104
100,05	70	130

Le rapport moyen des volumes des deux liquides dans cette première série d'observations est de 35 pour 100 de valérianate à 65 pour 100 d'eau.

Nous avons recueilli, dans un second vase, une nouvelle série de produits condensés pendant la distillation, ce qui nous a donné les résultats suivants :

Températures d'ébullition.	Éther condensé.	Eau.
	cc	cc
100°,1	14,5	27,5
100	27,5	52,5
100	42,5	78,5

Le rapport moyen des deux liquides condensés est encore ici celui de 35 pour 100 de valérianate à 65 pour 100 d'eau.

Comme il ne restait plus guère d'eau dans la cornue, nous avons cru devoir recueillir *à part* le liquide condensé vers la fin. La température d'ébullition du mélange restait toujours *fixe* à 100 degrés. Nous avons attendu, pour interrompre cette partie de l'expérience, que la température manifestât franchement sa tendance à monter; on a donc retiré le feu lorsque le thermomètre marqua 100°,25. *Il ne restait plus alors dans la cornue que* 1 *et* $\frac{1}{2}$ *gramme à* 2 *grammes d'eau*, avec environ 96 à 97 grammes d'éther.

Le volume total du liquide recueilli à part, dans cette dernière observation, s'élevait à 15 centimètres cubes ainsi décomposables :

Eau.....	9,75 cc	ou	65 pour 100.
Éther.....	5,25	ou	35 »

c'est-à-dire que la constance du rapport des deux liquides condensés se maintient jusqu'aux dernières gouttes.

En réunissant les liquides recueillis dans les deux séries d'observations, nous trouvons un total de 336 centimètres cubes, qu'on peut décomposer ainsi :

Eau.....	218,25 cc	ou	65 pour 100 du volume total.
Éther....	117,75	ou	35 » »

Nous retrouvons donc encore ici cette *constance* que nous avions déjà observée *dans la température d'ébullition du mélange.*

Nous y retrouvons également *une constance* remarquable *dans le rapport* qui existe *entre les proportions relatives des deux liquides passant simultanément à la distillation, quelles que soient les proportions respectives des deux substances dans la cornue, et quelle que soit l'intensité de l'ébullition.*

De l'expérience il résulte en effet que les proportions relatives des deux liquides mis en contact ne paraissent en rien modifier les résultats : au début, les deux liquides

étaient mélangés dans la proportion de 215 volumes de valérianate amylique contre 220 volumes d'eau; à la fin de la première série d'observations, le rapport des deux liquides en mélange dans la cornue était celui de 145 volumes de valérianate contre 90 volumes d'eau. Enfin, au moment de la terminaison des observations, le rapport des deux liquides mélangés non distillés était celui de 97 volumes de valérianate contre moins de 2 volumes d'eau.

Au commencement, au milieu et à la fin de la distillation, la température d'ébullition est toujours restée fixe à 100 degrés, et le liquide condensé est constamment resté composé de 65 volumes d'eau contre 35 volumes de valérianate amylique, c'est-à-dire dans le rapport de 13 à 7. L'expression de ce rapport est donc, en volume, 1,86, et en poids, 2,17.

Il est à peine utile d'ajouter que cette constance n'aurait plus lieu si le valérianate n'était pas préalablement purifié avec soin.

Lorsque les proportions primitives d'eau et de valérianate contenues dans la cornue sont entre elles dans un rapport différent de celui de 13 à 7, et que l'opération est poussée assez loin pour qu'il ne reste plus dans la cornue qu'un seul liquide, la température reste à 100 degrés, si l'eau était en excès; elle s'élève, au contraire, assez rapidement à 190 degrés lorsque, le valérianate amylique étant en excès, les dernières traces d'eau ont disparu de la cornue.

IV. — *Eau et iodure butylique.*

Dans les trois cas déjà examinés, l'eau était le liquide le plus dense et, à ce titre, occupait le fond de la cornue. Bien qu'il n'y eût aucune raison de croire que cette circonstance pût avoir une influence quelconque sur les lois des phénomènes dont l'étude nous occupe ici, nous avons

cru devoir soumettre à la même épreuve un mélange d'eau et d'un liquide plus dense, et nous avons choisi, dans ce but, l'iodure butylique, dont la densité est environ 1,6.

Lorsqu'on met dans une cornue de l'eau et de l'iodure butylique, ces deux liquides s'y superposent dans l'ordre de leurs densités, c'est-à-dire que l'iodure, beaucoup plus dense que l'eau, gagne le fond de la cornue.

Lorsqu'on chauffe la masse liquide mixte, la température s'élève progressivement jusque vers 95 ou 96 degrés. A cette dernière limite, elle reste *stationnaire;* une ébullition régulière se manifeste, et la distillation commence.

Tant qu'il reste une seule goutte d'iodure au fond de l'eau, la température d'ébullition, accusée par un thermomètre dont le réservoir plonge dans le bain mixte, ne subit pas de changement sensible; mais lorsque tout l'iodure a disparu, la température s'élève progressivement et d'une manière continue jusqu'à ce qu'elle atteigne 100 degrés, c'est-à-dire que nous rentrons alors dans le cas ordinaire de l'eau pure. Si, au contraire, l'iodure était en excès par rapport à l'eau, la température finale, après l'entière disparition de l'eau, s'élèverait à 122°,5, température d'ébullition de l'iodure butylique.

Si, pendant toute la durée de l'expérience faite sur les deux liquides en présence, on observe les proportions relatives des deux liquides condensés, on trouve que, sur un total de 100 parties en volume, l'eau ne figure que pour 21, tandis que l'iodure figure pour 79, c'est-à-dire près de quatre fois plus en volume, et près de six fois plus en poids. Le rapport de l'eau à l'iodure est, en volume, 0,27, et en poids, 0,17.

Ce rapport paraît indépendant de celui des quantités de liquide en présence dans la cornue, puisque vers la fin de l'expérience, quand il ne restait presque plus que des traces d'iodure en présence d'un grand excès d'eau, ce rapport était exactement le même que lorsque les deux liquides

étaient en présence, volume à volume, dans cette même cornue.

Ainsi, lorsqu'on soumet à la distillation de l'iodure butylique en présence de l'eau,

La température d'ébullition reste invariablement fixe à 95°,5, *tant que les deux liquides sont en présence ;*

Cette température paraît indépendante des proportions relatives des deux liquides en contact dans la cornue;

Le rapport, en volume, des deux liquides passant à la distillation simultanément, reste constamment celui de 21 *d'eau contre* 79 *d'iodure, quelles que soient les proportions relatives des deux liquides dans la cornue.*

V. — *Eau et iodure éthylique.*

La même constance dans la température d'ébullition, inférieure à celle du plus volatil des deux liquides, et dans le rapport des volumes respectifs condensés pendant la distillation, s'observe encore dans le cas d'un mélange d'eau et d'iodure éthylique ; seulement, dans ce dernier cas, la proportion d'eau recueillie était beaucoup plus faible que dans tous les mélanges que nous avons antérieurement étudiés, et le rapport des *liquides condensés* était plus difficile à déterminer d'une manière bien précise, vu la quantité restreinte d'iodure dont nous disposons.

VI. — *Eau et butyrate butylique.*

Nous avons chargé dans une cornue volumes égaux d'eau et de butyrate butylique bouillant à 149°,5, puis chauffé le mélange après y avoir ajouté quelques fragments de pierre ponce en vue de régulariser l'ébullition.

La température s'est élevée jusqu'à 97,8 degrés, où elle est devenue stationnaire.

En recueillant et observant le liquide condensé, nous l'avons trouvé ainsi composé :

		Volumes.	Pour 100.
1.	Eau	13,5	33,7
	Butyrate	26,5	66,3
2.	Eau	15,5	33,2
	Butyrate	31,25	66,8
3.	Eau	17,25	33,5
	Butyrate	34,25	66,5
4.	Eau	32,5	33,3
	Butyrate	65,0	66,7
5.	Eau	10,5	33,9
	Butyrate	20,5	66,1
6.	Eau	15,5	33,9
	Butyrate	30,25	66,1

La moyenne générale diffère si peu de 33,33 pour 100 d'eau, contre 66,67 de butyrate, qu'on peut, sans erreur sensible, admettre le rapport de 1 à 2 pour celui du volume d'eau à celui de butyrate dans le liquide condensé pendant la distillation du mélange. Ce rapport, représenté par 0,5 en volumes, est exprimé, en poids, par le nombre 0,59.

Nous retrouvons encore ici nos lois précédemment établies :

Constance de la température d'ébullition, tant que la cornue contient les deux liquides en proportions quelconques;

Température d'ébullition inférieure à celle du plus volatil des deux liquides, et indépendante de leurs proportions relatives, puisque ces proportions changeaient pendant la distillation, par suite de l'inégalité des quantités de chacun des liquides condensés;

Constance du rapport des quantités des deux liquides condensés pendant la distillation.

VII. — *Eau et propionate propylique.*

Nous avons mis dans une cornue 50 centimètres cubes de propianate propylique et environ 80 centimètres cubes d'eau, et chauffé après addition de trois ou quatre fragments de pierre ponce. La température s'est élevée progressivement jusqu'à 96°,8; le liquide est alors entré en ébullition, et la température est restée stationnaire, tant qu'il est resté en présence deux liquides distincts.

Le produit condensé pendant la distillation, examiné à différentes reprises, s'est trouvé ainsi composé :

		Volumes.	Pour 100.
1.	Eau.....	7,5	20
	Propionate...	30,5	80
2.	Eau.....	5,75	20,5
	Propionate...	22,25	79,5
3.	Eau.....	20,5	20,5
	Propionate...	79,5	79,5
4.	Eau.....	12,5	20,7
	Propionate...	47,25	79,3
5.	Eau.....	10,5	20,6
	Propionate...	40,5	79,4

La moyenne de toutes ces observations donne :

Eau, 20,5 pour 100, et propionate, 79,5 pour 100 [1].

Nous retrouvons donc encore, dans le cas du mélange d'eau et de propionate propylique, une confirmation nouvelle des lois précédemment établies, à savoir :

Que la température d'ébullition du mélange, inférieure

[1] Lorsque l'ébullition *cesse*, la proportion d'eau a une tendance très-marquée à augmenter, sans doute par suite de sa plus grande force élastique relative, à 1 ou 2 degrés au-dessous de la température d'ébullition du mélange. Il faut donc éviter de recueillir le liquide qui se condense alors, parce qu'il pourrait fausser les résultats. Cette observation peut s'appliquer également à la plupart des cas précédents.

à celle du plus volatil des deux liquides en présence, reste constante aussi longtemps que la cornue renferme les deux liquides en proportions quelconques;

Qu'il existe un rapport constant entre les quantités des deux liquides passant simultanément à la distillation.

Ce rapport est, ici, représenté en volume par 0,26, et en poids par 0,29.

VIII. — *Mélange d'eau, d'alcool amylique et d'alcool butylique.*

Après avoir chargé, dans une cornue, 170 centimètres cubes d'alcool butylique, 100 centimètres cubes d'alcool amylique et 164 centimètres cubes d'eau, nous avons porté le mélange à l'ébullition, qui a commencé franchement à 92°,4.

Nous avons alors comparé les quantités successives de liquide condensé, ce qui nous a donné :

Liquide condensé.	cc	pour 100.	Température moyenne d'ébullition.
Mélange alcoolique....	77	77	92°,5
Eau.....	23	23	
Mélange alcoolique....	150	75	92,5
Eau.....	50	25	

On a ajouté alors 75 centimètres cubes d'alcool amylique; la température d'ébullition s'est élevée, au départ, à 93°,5, puis on a obtenu, sur 100 parties en volume :

Liquide condensé.	cc	Température moyenne d'ébullition.
Mélange alcoolique.....	70	94°
Eau.....	30	

La quantité d'eau diminuant rapidement, on a ajouté

50 centimètres cubes d'eau qui ne devaient rien changer, puis, en continuant, on a obtenu sur 100 volumes :

Liquide condensé.		Température moyenne d'ébullition.
Mélange alcoolique.....	68^{cc}	95°,5
Eau.....	32	

Par là nous voyons que, lorsqu'on soumet à la distillation un mélange ternaire d'eau, d'alcool amylique et d'alcool butylique, la température d'ébullition n'est plus constante ; elle varie suivant les proportions relatives des deux alcools mis simultanément en présence de l'eau, mais elle reste *toujours inférieure à celle du plus volatil des trois liquides et comprise entre celles des deux mélanges binaires correspondants, c'est-à-dire entre* 90°,5 *et* 96 *degrés*.

La température d'ébullition du mélange est d'autant plus élevée, que la proportion d'alcool amylique est relativement plus considérable, et l'on ne s'éloignerait pas beaucoup de la vérité en admettant que l'abaissement de cette température est, par rapport à l'intervalle $96 - 90,5 = 5,5$, proportionnel à la quantité d'alcool butylique contenu dans le mélange des deux alcools. Cette proportionnalité conduirait, en effet, dans le cas actuel, au nombre de degrés suivant : $\frac{170}{270} \times 5,5 = 3°,5$ pour l'abaissement de la température au-dessous de 96 degrés, c'est-à-dire précisément à la température observée 92°,5.

Le rapport existant entre la proportion d'eau qui distille et la proportion du mélange d'alcools qui l'accompagne n'est plus constant; il augmente avec la température d'ébullition du mélange, c'est-à-dire avec la proportion de l'alcool amylique, tout en restant compris entre $\frac{1}{6}$ et $\frac{2}{3}$, c'est-à-dire entre les rapports correspondant aux deux mélanges

binaires primitifs, dont la réunion peut être considérée comme composant le mélange ternaire actuel.

IX. — *Mélange d'eau, d'alcool amylique et de valérianate amylique.*

Dans une grande cornue on a mis 500 centimètres cubes d'eau et 500 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'alcool amylique et de valérianate amylique; on y a, en outre, ajouté quelques bouts de fils de laiton et quelques menus fragments de pierre ponce pour assurer la régularité de l'ébullition, puis on a chauffé le mélange ternaire contenu dans la cornue.

La température d'ébullition initiale était de 98 degrés, et elle s'est élevée progressivement pendant toute la durée de la distillation.

Nous avons fractionné les produits condensés et comparé, au moment de chaque observation de coupure, les proportions relatives d'eau et de liquide éthéré de chaque fraction, ce qui nous a fourni les résultats suivants :

	Température moyenne d'ébullition.	Liquide condensé.		Pour 100.	
	°	cc		cc	
1re observat.	98,15	50,0	Eau.....	22,5	45
			Liquide éthéré.	27,5	55
2e observat.	98,4	50,5	Eau.....	24	47,5
			Liquide éthéré.	26,5	52,5
3e observat.	98,9	61,5	Eau.....	30,5	49,6
			Liquide éthéré.	31	50,4
4e observat.	98,9	36,5	Eau.....	18,5	50,7
			Liquide éthéré.	18	49,3
5e observat.	99,2	50	Eau.....	26,5	53
			Liquide éthéré.	23,5	47
6e observat.	99,4	50,5	Eau.....	28	55,4
			Liquide éthéré.	22,5	44,6

	Température moyenne d'ébullition.	Liquide condensé.			Pour 100.
	°	cc		cc	
7e observat.	99,5	49,5	Eau.....	28,5	57,5
			Liquide éthéré.	21	42,5
8e observat.	99,6	50	Eau.....	29,5	59
			Liquide éthéré.	20,5	41
9e observat.	99,65	50	Eau.....	30,5	61
			Liquide éthéré.	19,5	39
10e observat.	99,75	50	Eau.....	31	62
			Liquide éthéré.	19	38
11e observat.	99,8	100	Eau.....	62,5	62,5
			Liquide éthéré.	37,5	37,5
12e observat.	99,9	99	Eau.....	63	63,6
			Liquide éthéré.	36	36,4
13e observat.	100	58	Eau.....	37,5	64,7
			Liquide éthéré.	20,5	35,3
14e observat.	100,05	27	Eau.....	17,5	65
			Liquide éthéré.	9,5	35

A partir de cette dernière observation, le rapport des deux liquides condensés est resté constant, ainsi que la température, jusqu'à la disparition des dernières gouttes d'eau. Alors la température s'est élevée progressivement et assez vitejus qu'à 190 degrés attestant par là qu'il ne restait plus dans la cornue que du valérianate amylique, et que ce dernier, dans les circonstances actuelles, distille moins vite que l'alcool amylique, même en présence de l'eau.

Depuis le commencement des observations jusqu'à la fin, la *température d'ébullition du mélange d'eau, d'alcool amylique et de valérianate amylique*, tout en variant constamment d'une manière ascendante, *est toujours restée inférieure à* 100 *degrés, comprise entre* 96 *degrés correspondant au mélange binaire d'eau et d'alcool amylique*,

et 100 *degrés correspondant au mélange binaire d'eau et de valérianate amylique.*

De même aussi, le rapport de la proportion d'eau à celle du mélange éthéré qui distille avec elle, tout en variant constamment dans le même sens et en suivant un mouvement continuellement ascendant, reste toujours compris entre 0,69, *qui correspond au mélange d'eau et d'alcool amylique, et* 1,86, *qui correspond au mélange binaire d'eau et de valérianate amylique.*

La température initiale d'ébullition du mélange semble fournir une vérification de cette règle, provisoirement énoncée à l'occasion du mélange ternaire précédent: qu'en prenant la *différence* entre les températures d'ébullition des deux mélanges binaires formés par l'eau et par chacun des deux autres liquides, et en la multipliant par le rapport du volume de l'alcool et du valérianate, on aura le nombre de degrés dont il faudrait abaisser la température d'ébullition du mélange simple d'eau et de valérianate, pour obtenir celle du mélange ternaire dont il est ici question. On trouverait ainsi 98 degrés, ce qui est conforme à l'observation (1).

Nous n'attachons pas à cette règle empirique plus d'importance qu'elle n'en mérite; mais, en admettant même qu'elle ne constitue qu'une grossière approximation, elle

(1) Soit, plus généralement, T la température d'ébullition de l'un des deux mélanges binaires d'eau et du liquide A;

t celle du second mélange d'eau et du liquide B.

Soient Q et q les volumes des liquides A et B contenus dans le mélange ternaire;

La température θ d'ébullition du mélange ternaire sera donnée par la formule $T-(T-t)\frac{q}{Q+q}=\theta$.

D'un autre côté, il semble permis de déduire de la même formule le rapport de $\frac{q}{Q}$, connaissant T, t, et θ. On trouve ainsi :

$$\frac{q}{Q}=\frac{T-\theta}{\theta-t}.$$

pourrait, dans la pratique, rendre quelques services dans certains cas analogues à ceux dans lesquels nous nous étions placés.

En résumé,

Des expériences qui précèdent, il semble résulter les conséquences suivantes :

Lorsqu'on distille ensemble de l'eau et un liquide insoluble ou très-peu soluble dans l'eau,

1° *L'ébullition et la distillation régulière ont lieu à une température plus basse que celle à laquelle distillerait le liquide le plus volatil des deux, s'il était seul ;*

2° *La distillation a lieu à une température invariable, tant qu'il se trouve en présence, sous forme de couches distinctes, des quantités quelconques des deux liquides ;*

3° *Cette température constante est indépendante des proportions relatives des deux substances qui distillent simultanément ;*

4° *Il existe un rapport constant entre les quantités des deux liquides simultanément condensés, et ce rapport est indépendant de celui des quantités des deux liquides contenus dans l'appareil distillatoire.* (Voir la Note 2, à la fin du Mémoire.)

Lorsqu'on distille ensemble de l'eau et un mélange de deux liquides miscibles entre eux, mais non miscibles à l'eau et inaltérables au contact de ce liquide :

1° *La température du mélange ternaire, tout en variant constamment et d'une manière continuellement ascendante, reste toujours comprise entre celle des deux mélanges binaires que l'on peut former avec l'eau et chacun des deux autres liquides ;*

2° *De même aussi, tout en variant constamment, toujours dans le même sens, et en suivant une marche continuellement ascendante, le rapport de la proportion d'eau condensée à celle du mélange qui distille avec elle est exprimé*

par un nombre toujours compris entre ceux qui correspondent aux deux mélanges binaires formés séparément par l'eau et chacun des deux autres liquides.

Nous pourrions formuler d'une manière plus générale les conséquences des faits précédents, en disant : *que la présence de l'eau, dans un appareil distillatoire contenant un ou plusieurs liquides non miscibles à l'eau, bien que miscibles entre eux, suffit pour abaisser toujours, et quelquefois beaucoup, la température d'ébullition de chacun des liquides du mélange, celle à laquelle il peut entrer en distillation régulière et continue.*

Ainsi nous avons vu, dans le cas de l'eau et du valérianate amylique, cette dernière substance bouillir et distiller à 90 degrés au-dessous de sa température d'ébullition normale; nous avons même vu sa température abaissée de 91°,5 ou 92 degrés, dans le cas du mélange ternaire d'eau, d'alcool amylique et de valérianate amylique.

Si maintenant nous faisons l'application de ces principes aux opérations ordinaires de la distillation ou de la rectification des alcools produits aujourd'hui sur une si vaste échelle par l'industrie, nous pouvons dire que :

Sous l'influence de l'eau, les divers mélanges d'alcools éthylique, propylique, butylique et amylique formant habituellement les queues de rectifications, peuvent passer abondamment à la distillation bien au-dessous de 100 *degrés.*

Cette circonstance contribue largement à empoisonner d'alcool amylique les trois-six connus sous les noms de *moyen* goût et surtout de *mauvais* goût.

Nous avons constaté, dans nos premières recherches, dès l'année 1866, qu'un mélange intime naturel d'eau, d'alcool vinique, d'alcool propylique, d'alcool butylique et d'alcool amylique peut distiller, presque sans modification, dès que la température atteint 85 degrés, tandis qu'après la soustraction de l'eau les autres liquides accompa-

gnant cette substance tendent à se séparer successivement à des températures de plus en plus élevées.

En d'autres termes et d'une manière plus explicite :

La déshydratation préalable de pareils mélanges rend leur séparation beaucoup plus prompte, beaucoup plus facile et beaucoup plus économique;

La séparation, devenue ainsi plus facile, des divers produits alcooliques constitutifs du mauvais goût, simplifiera considérablement les reprises si dispendieuses à l'aide desquelles on n'a pu réaliser jusqu'ici, à grands frais, qu'une partie des résultats auxquels on se proposait d'arriver.

NOTE I. — *Faits relatifs à la tension de la vapeur dans l'ébullition de plusieurs liquides superposés.*

Sans avoir la prétention de discuter ici la question relative à l'égalité ou à l'inégalité de la pression atmosphérique à la somme des forces élastiques de plusieurs liquides superposables, à la température commune d'ébullition du mélange, nous avons pensé qu'il ne serait pas inutile de citer quelques faits dont les physiciens pourraient tirer quelque parti dans l'étude de la question dont il s'agit.

Premier fait. — Lorsqu'on distille ensemble de l'eau et de l'alcool butylique, liquides peu solubles l'un dans l'autre, l'ébullition et la distillation simultanée ont lieu régulièrement à 90°,5.

Or, à cette température, la force élastique de la vapeur d'eau est représentée par..... 534^{mm}
celle de la vapeur d'alcool butylique par..... 385
La somme surpasse de 159 millimètres ou de 21 pour 100 de sa valeur la pression atmosphérique.

Deuxième fait. — Lorsqu'on distille ensemble du valérianate amylique et de l'eau, l'ébullition et la distillation régulière ont lieu à 100 degrés.

La force élastique de la vapeur d'eau est, à cette température, égale à la pression atmosphérique moyenne. Quelle que soit, à 100 degrés, la force élastique de la vapeur du valérianate amylique, il est évident que cette force élastique constituera, pour la somme, un excédant qu'il n'est pas plus permis de négliger que le précédent.

Troisième fait. — Lorsqu'on distille ensemble de l'eau, de l'alcool amylique et de l'alcool butylique, la température d'ébullition de l'ensemble est comprise entre 90°,5 et 96 degrés, suivant les proportions relatives des deux derniers liquides. Par exemple, lorsque les trois liquides distillent simultanément à 95 degrés, la force élastique de la vapeur d'eau est équivalente à..... 634^{mm}
celle de l'alcool butylique à..... 456
Donc, en ne tenant même pas compte de la force élastique de la vapeur de l'alcool amylique à 95 degrés, nous avons déjà, par rapport à la pression atmosphérique moyenne, un excédant de 330 millimètres, ou de 43,5 pour 100 de sa valeur.

Dans chacun des trois exemples que nous venons de citer, la somme des forces élastiques des liquides superposés, à la température à laquelle ils sont en pleine et régulière ébullition, est bien supérieure à la pression atmosphérique.

NOTE II. — *Sur la distillation de l'alcool amylique saturé d'eau et de l'eau saturée d'alcool amylique.*

Dans les résultats qui nous ont servi à établir les lois de la distillation de deux liquides superposés, sans action chimique réciproque, nous avions admis provisoirement que les deux liquides étaient insolubles ou extrêmement peu solubles l'un dans l'autre.

Parmi les lois auxquelles nous avions été conduits se trouve la suivante : *Il existe, tant que la température*

d'ébullition ne change pas, un rapport constant entre les quantités des deux liquides simultanément condensés.

En réalité, la constance de ce rapport ne peut être altérée par le fait de la dissolution en proportions quelconques de l'un des liquides dans l'autre, du moment que cette proportion reste la même. La valeur numérique de ce rapport peut seule être exprimée alors différemment, multipliée ou divisée par un coefficient constant. La constance du rapport lui-même n'en subsisterait pas moins.

Nous avons voulu, pour deux de ces liquides, l'eau et l'alcool amylique, nous rendre compte de l'influence que pouvait avoir, sur les résultats numériques observés, soit la solubilité de l'eau dans l'alcool, soit celle de l'alcool dans l'eau.

Lorsqu'on soumet à la distillation de l'alcool amylique saturé d'eau à froid, l'ébullition commence à 96 degrés, comme lorsque l'alcool amylique est en présence d'un excès d'eau.

La température s'élève progressivement pendant la distillation. Lorsque cette température atteint 100 degrés, la moitié de l'eau dissoute dans l'alcool ne s'est pas encore dégagée; ce n'est même qu'au-dessus de 125 degrés que disparaissent les dernières traces d'eau.

La chaleur, au moins jusqu'à une certaine limite, favorise la dissolution, et la quantité totale d'eau que peut dissoudre, à 80 degrés, l'alcool amylique, s'élève à 8,54 pour 100, tandis que l'eau froide n'en dissout que 6,12 pour 100.

L'ébullition de la dissolution faite à chaud commence vers 96 degrés, et les premières parties du liquide mixte qui distille se composent d'environ 42 d'eau pour 60 d'alcool amylique, absolument comme lorsque les deux liquides sont en présence par couches superposées.

Si l'alcool amylique dissout une certaine quantité d'eau, celle-ci, de son côté, peut dissoudre une quantité notable

d'alcool amylique; mais, contrairement à ce qui arrive dans le premier cas, l'eau dissout un peu moins d'alcool amylique à chaud qu'à froid.

Lorsqu'on chauffe, dans une cornue de verre, de l'eau saturée d'alcool amylique à froid et en dissolution limpide, on voit, vers 25 ou 30 degrés, l'eau se troubler, devenir laiteuse. Vers 65 degrés, le liquide commence à s'éclaircir, et une pellicule d'alcool amylique se sépare sur l'eau.

L'ébullition du liquide commence vers 96 degrés, et il distille simultanément de l'eau et de l'alcool amylique, d'abord à volumes sensiblement égaux, puis, à partir de 98 degrés, l'eau tend à prédominer de plus en plus, tandis que la proportion d'alcool devient de plus en plus faible. Cependant, il faut maintenir pendant quelque temps l'eau à 100 degrés pour en séparer les dernières traces d'alcool.

On trouve ainsi que la proportion d'alcool amylique dissoute dans l'eau s'élève à environ 9 pour 100, proportion presque identique avec la proportion d'eau que peut dissoudre l'alcool amylique.

Il en résulte que, si la solubilité de l'eau dans l'alcool amylique tend à en augmenter le volume apparent, dans les résultats de nos précédentes recherches, l'alcool amylique tend, de son côté, à augmenter presque dans le même rapport le volume de ce dernier liquide; de sorte que cette double solubilité n'altère pas sensiblement la valeur numérique du rapport des quantités réelles de ces deux liquides simultanément condensés pendant la distillation du mélange des deux liquides en couches superposées.

NOTE III. — *Distillation de l'alcool amylique en présence de l'eau salée.*

Nous nous sommes demandé si, en présence d'une dissolution saline, un liquide non miscible, peu ou point soluble, et sans action chimique sur la dissolution saline,

se conduirait comme en présence de l'eau pure, ou bien, si les choses se passent différemment, en quoi pourrait consister la différence, et comment elle varierait avec le degré de salure.

Nous avons pris pour exemple l'alcool amylique, dont la dissolution en présence de l'eau avait tout d'abord appelé notre attention sur les phénomènes du genre de ceux qui nous occupent ici.

Nous avons d'abord déterminé les températures d'ébullition de l'eau, amenée à divers degrés de salure, et nous avons trouvé ainsi que la dissolution contenait :

Sel pour 100 d'eau.	Température d'ébullition.
15,4.....	102°,25
21,6.....	103,75
27.....	105,5
38,5.....	108
40.....	109,7

Ceci posé, nous avons distillé de l'alcool amylique, en présence de l'eau plus ou moins chargée de sel, et nous avons obtenu ainsi les résultats ci-après :

Sel pour 100 d'eau.	Températ. d'ébullition.	Eau condensée.	Alcool condensé.
15,4.....	97°,5	départ.	» »
16,4.....	97,55	38vol,9	61vol.,1
17,4.....	97,7	39	61
18,5.....	98	39	61
19,9.....	99	39,4	60,6
21,5.....	99,75	40,25	59,75
23,3.....	100,4	39,3	60,7
25,4.....	101	38,4	61,6
27,9.....	101,5	38,1	61,9
30,7.....	102,6	36	64
34,2.....	103,5	35,5	64,5
38,5.....	104,5	35,2	64,8

Lorsque la salure dépasse 32 à 33 de sel pour 100 d'eau, le thermomètre subit de fréquentes et rapides oscillations, que nous n'avons jamais observées dans le cas de l'eau pure.

Si nous comparons les abaissements de température d'ébullition correspondant aux principaux degrés de salure employés, nous trouvons :

Quantité de sel pour 100 d'eau dans la dissolution.	Abaissement de la température d'ébullition	
	de l'eau salée.	de l'alcool amylique.
	°	°
15,4.....	4,57	32,50
21,5.....	4	30,25
27.....	4,25	28,75
38,5.....	3,5	25,5

Les deux tableaux qui précèdent nous apprennent : 1° que lorsqu'on distille ensemble de l'alcool amylique et de l'eau plus ou moins chargée de sel marin en dissolution, la température d'ébullition, d'autant plus élevée que l'eau est plus riche en sel, reste toujours inférieure à celle du plus volatil des deux liquides (1); 2° que la proportion de l'eau contenue dans le mélange des liquides condensés n'est pas constante, et qu'elle n'augmente pas toujours avec la température à laquelle a lieu l'ébullition; 3° qu'en suivant la marche ascendante de la salure de l'eau, le rapport du volume de l'eau condensée à celui de l'alcool, après avoir atteint un *minimum* entre 0 et 21 de sel pour 100 d'eau, arrive à un *maximum* vers la demi-saturation, pour redescendre ensuite jusqu'à la saturation complète.

Ce double résultat, que nous nous bornons à constater, nous paraît aussi difficile à expliquer qu'il était inattendu.

(1) Pour ce qui concerne l'eau, il s'agit, non de sa volatilité à l'état de pureté, mais de sa volatilité à l'état de dissolution saline plus ou moins concentrée.

NOTE IV. — *Observations sur certains phénomènes qui se produisent pendant l'ébullition de quelques couples de liquides non miscibles et superposés.*

Lorsqu'on met, dans une cornue de verre, de l'eau et de l'iodure butylique, ces deux liquides s'y superposent dans l'ordre de leurs densités respectives, c'est-à-dire que l'iodure, dont la densité est environ 1, 6, se dépose au fond de la cornue, et que l'eau forme, en dessus, une couche distincte.

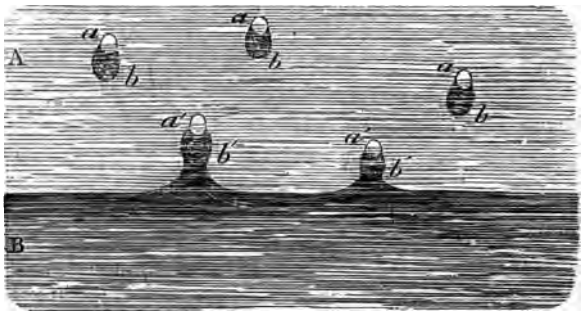
Si l'on chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il entre en ébullition, on aperçoit de grosses gouttes d'iodure se détacher de la couche inférieure, traverser la couche d'eau jusqu'à la surface, puis retomber en parcourant cette couche en sens inverse.

Comment chacune de ces grosses gouttes d'iodure peut-elle s'élever ainsi dans un liquide ayant une densité bien moindre que la sienne, et pourquoi les choses se passent-elles ainsi? L'observation nous permet, à défaut d'explication, d'en constater la possibilité en même temps que le mécanisme. Chacune des gouttes d'iodure dont il vient d'être question est surmontée d'une bulle creuse et transparente, de forme sphérique, et beaucoup moins dense que l'eau; on comprend aisément qu'un système composé d'une pareille bulle et d'une goutte d'iodure de grosseur convenable puisse avoir encore une densité moyenne inférieure à celle de l'eau, de même que nous voyons un ballon gonflé, muni de sa nacelle et de tous ses agrès, conserver encore une densité moyenne inférieure à celle de l'air, et s'y enlever.

Les globules d'iodure, naturellement incolores, sont rendus plus visibles dans leurs mouvements, par une légère coloration rose, due à une trace d'iodure décomposé

au contact de l'air et de l'eau, décomposition qu'il est à peu près impossible d'éviter en pareille circonstance.

La figure ci-jointe donnera facilement une idée de nos gouttes d'iodure lestant leurs bulles creuses respectives.



A représente la couche d'eau; B représente la couche d'iodure; *a* représente, dans chaque système, la bulle creuse transparente; *b* la goutte d'iodure qu'elle entraîne; *a'b'* représentent l'un de ces systèmes au moment de son émergence de la couche inférieure, et avant sa complète séparation.

Lorsque chaque bulle transparente est venue crever à la surface de l'eau, la goutte liquide qu'elle entraînait, n'étant plus soutenue, retombe au fond de la cornue, dans la couche inférieure, et ce mouvement de va-et-vient se continue tant qu'il reste une quantité notable d'iodure dans la cornue, pourvu que la couche d'eau conserve une épaisseur suffisante.

L'iodure éthylique produit aussi le même phénomène en présence de l'eau, mais d'une manière moins nette que l'iodure butylique.

On peut encore l'observer avec la plus grande facilité en distillant ensemble de l'eau et de l'essence de térébenthine. Le phénomène est rendu plus sensible en colorant l'eau avec un peu de teinture de tournesol.

Les globules liquides, formés ici par de l'eau, ont une forme plus arrondie que dans le cas de l'iodure butylique, et la vésicule creuse est relativement plus volumineuse. La différence pourrait, sans doute, s'expliquer par un moindre écart entre les densités des deux liquides soumis à l'expérience.

Nous avons encore observé le même phénomène en distillant ensemble de l'eau et un carbure d'hydrogène dérivé de l'alcool butylique.

On voit encore ces globules mixtes se produire spontanément à la séparation des deux liquides, lorsqu'on verse avec précaution de l'eau sur du protochlorure de phosphore, en évitant l'agitation, qui rendrait la réaction trop tumultueuse.

Ce même phénomène se produit sans doute dans beaucoup d'autres circonstances, mais il ne nous a pas encore été possible, jusqu'à présent, de le prévoir ou de le produire avec d'autres liquides, ce qui semble prouver que la différence de leurs densités ne suffit pas pour en assurer la réussite.

STATIQUE DES CULTURES INDUSTRIELLES (LE HOUBLON);

PAR M. A. MÜNTZ.

Ce travail est destiné à faire suite à une série de recherches entreprises par M. Boussingault, et dont la première partie (*Statique des Cultures industrielles, le Tabac*) a été publiée il y a quelques années (1).

Il forme une suite d'autant plus naturelle à cette publication que, les expériences ayant été exécutées dans la même localité, les résultats offrent des points de comparaison plus exacts.

Le but principal de ces expériences est de déterminer les quantités de principes assimilés pendant le développement du houblon et, par suite, les éléments définitivement enlevés au sol par la récolte.

Dans les cultures industrielles exigeant de fortes fumures, il semble que l'on fait plutôt une avance qu'une dépense réelle d'engrais, par cette raison que les matières fertilisantes exportées du domaine ne forment qu'une fraction, plus ou moins considérable, de celles qu'on a dû donner à la terre pour obtenir le produit exportable, c'est-à-dire, dans le cas du houblon, les cônes. On sait que les tiges et les feuilles, dans un domaine bien dirigé, restent pour aller aux engrais ou à l'étable.

Un but secondaire de ces recherches a été l'étude de l'assimilation des principaux éléments à diverses phases du développement de la plante; on a, par conséquent, com-

(1) *Agronomie*, t. IV, p. 100.

paré la composition des différents organes à deux époques de la végétation.

Dans les déterminations des matières minérales, à l'occasion des importantes recherches de M. Peligot sur la diffusion de la soude dans les végétaux, on a mis un soin tout particulier à déterminer quelle était la part attribuable à cet alcali, comme élément constitutif, dans les diférentes parties du houblon. J'ai employé, à cet effet, le procédé de séparation de la potasse et de la soude, que M. Schlœsing a récemment décrit (1).

Une houblonnière située à Wœrth, à la base du Liebfrauenberg (Bas-Rhin), a servi à ces expériences.

Sa contenance est de 38 ares; le nombre de perches est de 1200, dont chacune supporte deux plants; elle reçoit annuellement sept voitures de fumier de ferme ou leur équivalent.

Au mois d'avril, les jeunes pousses commencent à se développer; à cette époque, on bêche tout le sol de la plantation et un peu plus tard on procède à la ligature des plants qu'on continue à mesure que la plante s'allonge, jusqu'à ce qu'elle ait une longueur de 6 à 7 mètres. Vers le milieu du mois de juin a lieu le binage; c'est à cette époque que j'ai fait la première prise d'échantillons. Des plants semblables à ceux que je prélevais étaient marqués et ont servi à la seconde prise d'échantillons, qui a été effectuée en septembre, au moment de la cueillette.

Les dessiccations ont été faites à 110 degrés, à l'étuve ou au bain de cire; le carbone, l'hydrogène, l'oxygène ont été dosés par l'analyse organique; l'azote par la chaux sodée et l'acide sulfurique titré. Les incinérations ont été opérées dans le moufle à gaz, à la température la plus basse possible.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 1269.

L'acide phosphorique et la magnésie ont été précipités à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, avec intervention de l'acide citrique (1), et pesés à l'état de pyrophosphate. La potasse et la soude ont été déterminées de la manière suivante : traitement des cendres par l'acide chlorhydrique; évaporation à sec; traitement de la dissolution par l'eau de baryte; séparation de l'excès de baryte par le carbonate d'ammoniaque; volatilisation de l'excès de carbonate d'ammoniaque, pesée du mélange de chlorure de potassium et de sodium; transformation de ces chlorures en perchlorates (2); séparation par l'alcool; transformation du perchlorate de soude en sulfate qu'on pèse après en avoir séparé les traces de magnésie qu'il contient presque toujours. Le poids de la potasse s'obtient par différence (3).

Pour doser l'acide carbonique retenu dans les cendres et échappant par conséquent à l'analyse organique, on a traité les cendres restant dans la nacelle après la combustion par un poids déterminé d'acide antimonique (environ deux fois le poids des cendres); le mélange, imbibé d'eau, était chauffé à 100 degrés; tout l'acide carbonique se dégageait; après la dessiccation on élevait la température, sans toutefois atteindre le rouge sombre. De cette manière, on chassait toute l'eau combinée en évitant la décomposition

(1) Ce procédé, simple et commode, est très-recommandable; les résultats qu'il donne sont satisfaisants dans la plupart des cas.

(2) Schloesing, Mémoire cité.

(3) J'ai cru devoir apporter cette légère modification au procédé de M. Schlœsing, pour cette raison que le dosage du perchlorate de potasse présente quelquefois des difficultés à cause de la tendance de ce sel à grimper et souvent à déborder la petite capsule de porcelaine dans laquelle on fait le traitement et la pesée. De la manière dont j'opérais, n'ayant pas à peser le perchlorate de potasse, j'ai pu effectuer le traitement dans des capsules assez grandes pour empêcher tout débordement des cristaux. — Je me suis assuré, par quelques expériences synthétiques, que ce procédé de séparation donne d'excellents résultats, comme M. Schlœsing l'a démontré dans son Mémoire.

de l'acide antimonique. La différence de poids donnait exactement l'acide carbonique contenu dans la matière minérale. Je crois que ce procédé peut s'employer avec succès pour doser l'acide carbonique dans les cendres qui ne contiennent, comme dans le cas du houblon, que des proportions insignifiantes de chlorures et de sulfates. Il n'exige que peu de temps et très-peu de matière.

La détermination des surfaces a été faite en étalant quelques feuilles, choisies pour pouvoir représenter la moyenne, sur du papier qu'on découpait en suivant le bord de la feuille. Le poids du mètre carré de ce papier étant déterminé, on n'avait qu'à peser les parties découpées pour trouver la surface qui représentait celle des feuilles.

Le 22 juin, on a procédé à la première prise; on a prélevé deux plants attachés à la même perche; il n'existait pas encore de branches; les feuilles étaient directement insérées sur la tige. Les deux plants pesaient 806 grammes, comprenant 376 grammes de tiges et 430 grammes de feuilles.

Longueur de la tige, 6 mètres.

	gr
Poids des tiges fraîches, 376 grammes; sèches.....	131.25
Matière sèche pour 100 de tiges fraîches.....	34.90
	dc
Surface des deux tiges.....	29,6
Surface des feuilles, les deux faces.....	375,7
Surface des deux plants, fonctionnant dans l'atmosph.	405,3

Composition des tiges (1).

	Pour la perche en expérience.	Pour 100 de tige fraîche.	Pour 100 de tige sèche.
	gr	gr	gr
Eau	244,50	64,98	»
Carbone	63,31	16,84	48,20
Hydrogène	7,66	2,04	5,81
Oxygène	55,70	14,80	42,20
Azote	1,729	0,460	1,317
Acide phosphorique	0,628	0,167	0,478
Magnésie	0,586	0,156	0,447
Potasse	1,517	0,403	1,155
Soude	0,012	0,003	0,009
Matières minér. non dét.	0,358	0,151	0,384
	376,000	100,000	100,000

(1) *Dosage du carbone et de l'hydrogène.*

Matière brûlée. gr 0,439 = matière sèche. gr 0,403 + eau hygrom. gr 0,036

Obtenu : cendres, gr 0,0123, contenant CO^2 gr 0,0038

Eau..	gr 0,248 — eau hygrom.....	gr 0,036 = HO	gr 0,212 = H	gr 0,02355
CO^2..	0,709 + CO^2 des cendres...	0,0038 = CO^2	0,7128 = C	0,1944

Dosage de l'azote.

Matière sèche employée. gr 0,4352

Titre de l'acide : avant. cc 26,3 (10 centim. cubes acide = gr 0,0175 d'azote
— après.. 11,4

14,9 = Azote gr 0,00573.

Dosage de la potasse, de la soude, de l'acide phosphorique et de la magnésie.

Matière sèche incinérée.... gr 44,4

Obtenu : Chlorures de potass. et de sodium.... gr 0,820

Sulf. de soude. gr 0,009 = Chlor. de sod. 0,008 = Soude.. gr 0,0039

Chlorure de potassium..... 0,812 = Potasse. 0,5130

Liqueur contenant l'acide phosphorique et la magnésie, 463 centimètres cubes, divisée en 2 parties.

Pour ac. phosph. cc 250; pyrophosph. de magn. gr 0,181 = Ac. phosph. gr 0,1147
Pour les 44gr,4.... » 0,2124

Pour magnésie 213; pyrophosph. de mag. 0,249 = Magnésie.. 0,0912
Pour les 44gr,4.... » 0,1983

	gr
Poids des feuilles fraîches, 430 grammes, sèches..	107,1
Matière sèche pour 100 de feuilles fraîches.....	24,90

Composition des feuilles (1).

	Pour la perche en expérience.	Pour 100 de feuilles fraîches.	Pour 100 de feuilles sèches.
	gr	gr	gr
Eau.....	322,93	75,10	»
Carbone.....	47,24	10,99	44,11
Hydrogène.....	5,57	1,29	5,20
Oxygène.....	36,32	8,45	33,91
Azote.....	4,631	1,077	4,326
Acide phosphorique.....	1,126	0,262	1,051
Magnésie.....	1,336	0,311	1,248
Potasse.....	1,375	0,320	1,284
Soude.....	0,004	0,001	0,004
Matières min. non déterm.	9,468	2,199	8,867
	430,000	100,000	100,000

(1) *Dosage du carbone et de l'hydrogène.*

Matière brûlée. gr 0,445 = Matière sèche. gr 0,401 + eau hygrom. gr 0,044

Obtenu : cendres. gr 0,0675, contenant CO^2 gr 0,0175.

Eau..	gr 0,235 — eau hygrom.....	gr 0,044 = HO	gr 0,188 = H	gr 0,02089
CO^2..	0,631 + CO^2 des cendres...	0,0175 = CO^2	0,6485 = C	0,1769

Dosage de l'azote.

Matière sèche employée... gr 0,4338; 2 pipettes d'acide.

Titre de l'acide : avant.. cc 26,3
— après.. 24,4
1,9
+ 26,3
28,2 = Azote.. gr 0,01876

Dosage de la potasse, de la soude, de l'acide phosphorique et de la magnésie.

Matière sèche incinérée..... gr 44,21

Obtenu : Chlorures de potass. et de sodium... gr 0,9020

Sulf. de soude. gr 0,004 = Chlor. de sod. 0,0035 = Soude.. gr 0,00175

Chlorure de potassium..... 0,8985 = Potasse. 0,5677

Liqueur contenant l'acide phosphorique et la magnésie, 443 centimètres cubes, divisée en 2 parties.

Pour ac. phosph. cc 250; pyrophosph. de magn.	gr 0,414 = Ac. phosph.	gr 0,2623
Pour les 44gr,21.....	»	0,4648
Pour magnésie 193; pyrophosph. de magn.	0,656 = Magnésie..	0,2403
Pour les 44gr,21.....	»	0,5516

Composition d'un plant le 22 juin.

	gr
Eau	283,83
Carbone	55,27
Hydrogène	6,61
Oxygène	46,04
Azote	3,180
Acide phosphorique	0,877
Magnésie	0,961
Potasse	1,446
Soude	0,008
Matières minérales non déterminées	4,778
	403,000

Partant de cette composition, on trouve que le 22 juin les matières assimilées étaient :

	Pour les 2400 plants de la parcelle cultivée de 38 ares.	Pour les 6316 plants que contiendrait un hectare.
	kil	kil
Eau	681,192	1792,670
Carbone	132,648	349,085
Hydrogène	15,864	41,749
Oxygène	110,496	290,789
Azote	7,632	20,083
Acide phosphorique	2,987	7,860
Magnésie	3,354	8,826
Potasse	4,548	11,967
Soude	0,022	0,059
Matières minérales non déterminées.	8,457	22,260
	967,200	2545,348

Il y avait donc eu, pendant la période de végétation comprise entre le commencement d'avril, époque à laquelle les bourgeons apparaissent, et le 22 juin, époque de la

prise d'échantillons, environ quatre-vingt-deux jours, une assimilation moyenne par jour :

	Pour un plant.	Pour les plants d'un hectare.
	gr	kil
Carbone	0,674	4,257
Azote	0,039	0,246
Acide phosphorique	0,011	0,069
Matière sèche	1,453	8,177

Les 4^{kil}, 257 de carbone, assimilés par jour sur un hectare, proviennent de 15^{kil}, 609 d'acide carbonique, qui représentent un volume de 7^{mc}, 895 de ce gaz, c'est-à-dire l'acide carbonique contenu normalement dans 19738 mètres cubes d'air.

Le 17 septembre, on a procédé à la deuxième prise; on a prélevé deux plants attachés à la même perche. Les tiges avaient des ramifications nombreuses, portant les feuilles et les cônes. Les deux plants pesaient 5^{kil}, 236, comprenant 1^{kil}, 158 de tiges, 943 grammes de branches, 955 grammes de feuilles et 2^{kil}, 180 de cônes.

Les tiges avaient une longueur de 11^{m}, 1.

	dc
Surface des tiges	55,50
Surface des branches	64,78
Surface des feuilles, les deux faces	1,050,58
Surface fonctionnant dans l'atmosphère, les cônes exceptés	1,170,86

	gr
Poids des tiges fraîches, 1^{kil}, 158; sèches	432,5
Matière sèche pour 100 de tiges fraîches	38,21
Poids des branches fraîches, 943^{gr}; sèches	351,7
Matière sèche pour 100 de branches fraîches	37,29

Composition des tiges et branches (1).

	De la perche en expérience.	Pour 100 de tiges et branches fraîches.	sèches.
	gr		
Eau	1316,80	62,67	»
Carbone	381,36	18,15	48,63
Hydrogène	47,37	2,26	6,04
Oxygène	336,11	16,00	42,86
Azote	7,758	0,369	0,989
Acide phosphorique	1,807	0,086	0,230
Magnésie	2,294	0,109	0,293
Potasse	4,095	0,194	0,522
Soude	0,055	0,003	0,007
Matières min. non déterm.	3,351	0,159	0,429
	2101,000	100,000	100,000

(1) Pris des parties proportionnelles de tiges et de branches.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Matière brûlée. gr 0,444 = Matière sèche. gr 0,4061 + eau hygrom. gr 0,0379

Obtenu : cendres. gr 0,0085 contenant. CO^2 gr 0,0025.

Eau..	gr 0,2590 — eau hygrom.....	gr 0,0379 = HO	gr 0,2211 = H	gr 0,02456
CO^2..	0,7215 + CO^2 des cendres..	0,0025 = CO^2	0,7240 = C	0,1975

Dosage de l'azote.

Matière sèche employée. gr 0,4573

Titre de l'acide : avant.. cc 26,3

— après.. 19,7

6,6 = Azote. gr 0,00452

Dosage de la potasse, de la soude, de l'acide phosphorique et de la magnésie.

Matière sèche incinérée. gr 156,8

Obtenu : Chlorures de potassium et de sodium. gr 1,212

Sulf. de soude. gr 0,013 = Chlor. de sod. 0,011 = Soude.. gr 0,0057

Chlorure de potassium..... 1,201 = Potasse. 0,8190

Liqueur contenant l'acide phosphorique et la magnésie, 320 centimètres cubes, divisée en deux parties.

Pour ac. phosph.	cc 170; pyrophosph. de magn.	gr 0,303 = Ac. phosph.	gr 0,192
	Pour les 156gr,8,....	»	0,3614
Pour magnésie	150; pyrophosph. de magn.	0,550 = Magnésie..	0,2015
	Pour les 156gr,8.....	»	0,4587

Les feuilles ont été divisées en trois catégories, suivant leur grandeur :

1° Feuilles à pétiole inséré sur la tige, grandes, commençant à se faner :

Poids des feuilles fraîches, 315 grammes; sèches.	118gr,1
Matière sèche, pour 100 de feuilles fraîches...	37,5

2° Feuilles à pétiole inséré sur les branches, moins grandes, encore en pleine végétation :

Poids des feuilles fraîches, 165 grammes; sèches.	56gr,8
Matière sèche, pour 100 de feuilles fraîches....	34,4

3° Feuilles insérées à la base du pédoncule portant la fleur, petites, vertes et tendres :

Poids des feuilles fraîches, 475 grammes; sèches.	154gr,5
Matière sèche, pour 100 de feuilles fraîches....	32,5
Poids total des feuilles fraîches, 955gr; sèches.	329,4

Composition des feuilles (1)

	De la perche en expérience.	Pour 100 de feuilles fraiches.	Pour 100 de feuilles sèches.
	gr		
Eau	625,60	65,51	»
Carbone	143,92	15,07	43,69
Hydrogène	16,37	1,71	4,97
Oxygène	124,51	13,04	37,80
Azote	7,699	0,701	2,337
Acide phosphorique	0,984	0,103	0,299
Magnésie	2,639	0,276	0,801
Potasse	2,755	0,288	0,836
Soude	0,041	0,004	0,013
Matières min. non déterm.	30,482	3,298	9,254
	955,000	100,000	100,000

(1) Pris des parties proportionnelles de chaque catégorie de feuilles.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

gr gr gr
Matière brûlée. 0,1935 = Matière sèche. 0,4390 + eau hygrom. 0,0545

gr gr
Obtenu : cendres. 0,0655 contenant CO^2. 0,0163.

gr gr gr gr
Eau. 0,251 — eau hygrom .... 0,0545 = HO 0,1965 = H. 0,02183
CO^2. 0,687 + CO^2 des cendres. 0,0163 = CO^2 0,7033 = C. 0,1918

Dosage de l'azote.

gr
Matière sèche employée.. 0,3558

cc
Titre de l'acide : avant. 26,3
après.. 13,8

12,5 = Azote. gr 0,00832

Dosage de la potasse, de la soude, de l'acide phosphorique et de la magnésie.

gr
Matière sèche incinérée. 65,9

gr
Chlorures de potassium et de sodium..... 1,0550

gr
Sulfate de soude. 0,019 = Chlorure de sod. 0,0156 = Soude.. 0,0083

Chlorure de potassium..... 1,0394 = Potasse. 0,551

Liqueur contenant l'acide phosphorique et la magnésie, 575 centimètres cubes divisés en 2 parties.

cc gr gr
Pour ac. phosph. 300; pyrophosph. de magn. 0,162 = Ac. phosph. 0,1026
Pour les 65gr,9.... » 0,1967
Pour magnésie 275; pyrophosph. de magn. 0,689 = Magnésie.. 0,2524
Pour les 65gr,9.... » 0,5278

Cônes, le 17 septembre, au moment de la cueillette :

Poids des cônes frais, 2^{kil}, 180; secs..... 553gr,6
Matière sèche, pour 100 de cônes frais..... 25,39

Composition des cônes (1)

	De la perche en expérience.	Pour 100 de cônes. frais.	secs.
	gr		
Eau.....	1626,40	74,61	»
Carbone.....	305,75	14,02	55,23
Hydrogène.....	36,21	1,66	6,54
Oxygène.....	176,32	8,09	31,85
Azote.....	13,409	0,615	2,422
Acide phosphorique....	4,397	0,202	0,794
Magnésie.....	2,779	0,128	0,502
Potasse.....	6,392	0,293	1,155
Soude.....	0,049	0,002	0,009
Matières min. non déterm.	8,294	0,380	1,498
	2180,000	100,000	100,000

(1) *Dosage du carbone et de l'hydrogène.*

Matière brûlée. gr 0,2295 = Matière sèche. gr 0,2017 + eau hygrom. gr 0,0278

Obtenu : cendres. gr 0,0115, contenant CO^2. gr 0,0035

Eau.	gr 0,1465 — eau hygrom.....	gr 0,0278 = HO	gr 0,1187 = H	gr 0,01319
CO^2.	0,4050 + CO^2 des cendres...	0,0035 = CO^2	0,4085 = C	0,1114

Dosage de l'azote.

Matière sèche employée. gr 0,3516

Titre de l'acide : avant. cc 26,3
après. 13,5
12,8 = Azote. gr 0,00852

Dosage de la potasse, de la soude, de l'acide phosphorique et de la magnésie.

Matière sèche incinérée.. gr 89,0

Chlorures de potassium et de sodium..... gr 1,6420

Sulfate de soude. gr 0,018 = Chlorure de sod. 0,0156 = Soude... gr 0,0079
Chlorure de potassium..... 1,6264 = Potasse.. 1,0276

Liqueur contenant l'acide phosphorique et la magnésie, 375 centimètres cubes, divisée en 2 parties.

Pour ac. phosph.	cc 200; pyrophosph. de magn.	gr 0,595 = Ac. phosph.	gr 0,3770
	Pour les 89 grammes.	»	0,7069
Pour magnésie	175; pyrophosph. de magn.	0,569 = Magnésie..	0,2085
	Pour les 89 grammes.	»	0,4467

Composition d'un plant, le 17 septembre (tiges, branches, feuilles et cônes).

	gr
Eau	1784,40
Carbone	415,51
Hydrogène	49,96
Oxygène	318,46
Azote	14,430
Acide phosphorique	3,594
Magnésie	3,856
Potasse	6,620
Soude	0,072
Matières minérales non déterminées.	25,098
	2618,000

Partant de cette composition, on trouve que, le 17 septembre, les éléments assimilés étaient :

	Pour les 2400 plants de la parcelle cultivée de 38 ares.	Pour les 6316 plants que contiendrait 1 hectare.
	kil	kil
Eau	4282,560	11270,270
Carbone	997,224	2624,361
Hydrogène	119,904	315,547
Oxygène	764,304	2011,393
Azote	34,633	91,141
Acide phosphorique	8,625	22,699
Magnésie	9,254	24,352
Potasse	15,888	41,812
Soude	0,173	0,455
Matières minérales non déterminées	50,635	133,278
	6283,200	16535,288

Dans la seconde période de végétation, du 22 juin au 17 septembre, comprenant quatre-vingt-quatre jours, et

s'arrêtant à l'époque de la cueillette, il y avait eu une assimilation moyenne par jour :

	Pour un plant.	Pour les plants d'un hectare.
	gr	kil
Carbone.....	4,290	27,087
Azote.....	0,134	0,846
Acide phosphorique.	0,032	0,177
Matière sèche.....	8,600	53,718

Les $27^{kil},087$ de carbone, assimilés chaque jour sur 1 hectare, correspondent à un volume de $64^{mc},955$ d'acide carbonique, représentant la quantité de ce gaz que contiennent normalement 162,389 mètres cubes d'air.

Si nous comparons l'assimilation journalière de la première période à celle de la seconde, nous trouvons qu'elle est bien plus énergique dans cette dernière. Cela tient évidemment à ce que la surface de la plante fonctionnant dans l'atmosphère est devenue bien plus considérable. La quantité de matière fixe, assimilée par jour et pouvant, jusqu'à un certain point, servir de mesure à la force végétative, paraît être proportionnelle à la surface que présente la plante, une plus grande surface pouvant enlever à l'atmosphère une plus grande quantité de carbone et, en même temps, par une évaporation plus abondante, attirer dans la plante une plus grande quantité des principes contenus dans la terre.

Si nous comparons, en effet, les surfaces moyennes pendant les deux périodes aux quantités moyennes de matière sèche fixée par jour, nous trouvons un rapport très-sensiblement égal.

Ce rapport n'est cependant pas le même pour toutes les substances assimilées, et il ressort de ces expériences que dans les premiers temps de la végétation du houblon la matière fixée contient une bien plus grande proportion des principes dits fertilisants, tels que l'azote, l'acide phosphorique, la potasse, qu'à une époque plus avancée de la vie

de la plante. Ainsi, dans la seconde période, l'assimilation journalière a été en matière sèche 6.1 et en carbone 6.4 fois plus grande que dans la première, tandis que pour l'azote elle n'a été que 3.4 et pour l'acide phosphorique 3.0 fois plus grande.

Nous remarquons encore qu'à l'époque où la fleur, les cônes, ont acquis tout leur développement, les feuilles et les tiges sont devenues bien plus pauvres en azote, en acide phosphorique, en potasse, ces principes s'étant portés sur la fleur qui en contient une quantité considérable. Ce fait a lieu habituellement à la maturation des fruits, et il est intéressant de le constater pour la fleur.

La soude, que j'ai déterminée avec un grand soin, se présente dans les différents organes en quantité si faible qu'on peut considérer son rôle comme nul dans le développement du houblon. La plus forte proportion qu'on ait rencontrée (dans les feuilles de deuxième prise) atteint à peine $\frac{1}{70}$ de la potasse. Dans les autres parties de la plante, cette proportion est bien plus faible encore, variant de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{300}$ de la potasse. L'engrais qu'avait reçu la terre contenait cependant notablement de sel marin. Ces expériences prouvent que la soude peut être complétement négligée dans les amendements qu'on donne à la houblonnière.

Abordant maintenant la partie de ce travail qui intéresse plus spécialement l'économie rurale, et ne considérant que les principes que l'on doit fournir au sol, sous forme de fumier, pour obtenir une culture avantageuse, nous trouvons que sur 1 hectare les plants de houblon enlèvent à la terre :

Azote.	Acide phosphorique.	Magnésie.	Potasse.
kil	kil	kil	kil
91,141	22,699	24,352	41,812

La partie exportée du domaine, les cônes, contiennent :

42,347	13,886	8,775	20,185

Il reste donc dans le domaine :

48,794	8,813	15,577	21,627

En prenant pour type de l'engrais le fumier de ferme, avec la composition que lui a trouvée M. Boussingault (1), nous remarquons que les plants venus sur 1 hectare ont assimilé pendant leur développement l'azote provenant de 18 244 kilogrammes de fumier (2). Pour fournir la potasse, il en aurait fallu 10 223 kilogrammes, pour la magnésie 6617 kilogrammes, et pour l'acide phosphorique seulement 3161 kilogrammes.

Les 18 244 kilogrammes représentent le minimum de fumier à donner annuellement à la terre. Dans la pratique, on dépasse notablement cette quantité; ainsi dans la culture qui sert de base à ces recherches l'hectare en recevait 18 voitures $\frac{1}{2}$, environ 23 000 kilogrammes.

Il résulte de ces comparaisons qu'on doit surtout rechercher, pour la culture du houblon, des engrais riches en azote, cet élément étant assimilé dans une plus forte proportion que les autres. Aussi voit-on avec succès employer comme amendement dans les houblonnières les matières animales constituant les déchets de certaines industries.

On remarque encore que, quand on se sert du fumier de ferme, une quantité très-considérable de potasse, de magnésie et surtout d'acide phosphorique, s'accumulent dans la terre, et sont ainsi sinon perdus, du moins rendus inactifs pendant une période qui peut être assez longue. Ce fait est d'autant plus regrettable que le houblon ne se prête pas à la rotation, sa mise en culture étant très-dispendieuse.

Enfin, en ne considérant que les cônes, seule partie dé-

(1) *Agronomie*, t. IV, p. 120.

(2) Nous considérons l'azote introduit dans la terre par les engrais comme étant la seule source de l'azote assimilé, l'ammoniaque et les composés nitrés existant dans l'atmosphère étant en proportion trop faible pour être pris en considération dans ce travail. Nous n'admettons pas une autre origine de l'azote assimilable.

finitivement exportée du domaine, on voit qu'ils ne contiennent qu'environ la moitié des principes essentiels que la plante avait enlevés à la terre. Il résulte de cette discussion que le houblon est loin de consommer tout le fumier dont il a besoin pour se développer, une grande partie des éléments fertilisants de ce fumier restant acquise à la terre, une autre partie très-considérable se retrouvant dans les tiges et les feuilles et retournant aux engrais.

C'est donc réellement une avance d'engrais que fait l'agriculteur, et c'est à tort qu'il regarde comme entièrement sacrifiée la fumure qu'il donne à la houblonnière.

Ce travail se rapporte à l'année 1870, année moyenne au point de vue de la production du houblon. La houblonnière, dans la quatrième année de sa culture, était dans une période de végétation normale. On ne peut cependant appliquer les chiffres obtenus qu'à l'année à laquelle ils se rapportent, la quantité de récolte étant loin d'être constante et pouvant varier du simple au décuple et au delà, suivant les influences météorologiques.

Les résultats de ces recherches n'en remplissent pas moins le but que je m'étais proposé, de prouver que le houblon rentrait dans la classe des cultures qui, tout en exigeant des quantités d'engrais considérables, n'en enlèvent cependant au domaine qu'une fraction relativement faible.

La culture du houblon étant une branche importante de l'agriculture dans certaines contrées, et tendant à prendre plus d'extension d'année en année, ce travail peut avoir quelque intérêt pratique. J'eusse désiré y joindre un tableau donnant le rendement, les frais de culture, le bénéfice réalisé; mais mes observations n'embrassent pas un nombre d'années assez considérable pour pouvoir en tirer des moyennes rationnelles. M. Boussingault a, du reste, donné un tableau de ce genre dans l'*Économie rurale*.

RECHERCHES SUR LA FORMATION DU ROUGE D'ANILINE ET SUR QUELQUES CORPS DÉRIVÉS ISOMÉRIQUES DU TOLUÈNE;

PAR M. ROSENSTIEHL.

PREMIER MÉMOIRE.

INTRODUCTION.

Avant 1863, l'aniline a été considérée comme l'unique alcaloïde générateur de la *fuchsine,* et quand celle-ci a été transformée elle-même en matières violettes, bleues, vertes, on a donné à ces matières colorantes incomparables le nom générique de *couleurs d'aniline.*

L'erreur relative à la genèse du *rouge d'aniline* a été relevée en partie par M. Hofmann.

Déjà en 1862 (*Comptes rendus*, 1862, t. I, p. 429), ce chimiste éminent avait fixé la composition et les fonctions chimiques de cette matière colorante. Il avait démontré qu'elle est le sel d'une base incolore qu'il appela *rosaniline*, pour rappeler à la fois la couleur de ses sels et l'origine présumée à laquelle il croyait encore lui-même à cette époque. La formule de la rosaniline, $C^{20}H^{19}N^3$, H^2O, ne peut pas être déduite par une équation simple de celle de l'aniline, qui ne contient que 6 atomes de carbone. Ceci a été un premier avertissement tiré de l'analyse. Les résultats de la pratique industrielle n'ont pas tardé à en fournir un second, tiré de la synthèse. A l'époque à laquelle je viens de faire allusion, on obtenait avec l'aniline commerciale des rendements très-faibles en matière colorante, ce qu'on n'a pas hésité à attribuer en partie aux impuretés contenues dans l'alcaloïde générateur. Les fabricants de couleur d'aniline insistaient donc auprès de leurs fournisseurs pour demander de la phénylamine pure. Cette condition n'a pas

pu être réalisée. Les procédés de fabrication usités alors ne permettaient pas de séparer totalement les homologues supérieurs de l'aniline qui s'y trouvent nécessairement mélangés. Ce qui n'a pas pu être réalisé par une fabrication régulière a été fait par un habile fabricant de Manchester, M. Chambers Nicholson, à titre d'expérience, et l'on a été conduit ainsi à un résultat précisément opposé à celui auquel on s'était attendu. Les observations de M. Chambers Nicholson ont été vérifiées par M. Hofmann et ont établi que l'aniline pure ne produit, par les procédés usuels, aucune trace de rouge. Le mystère qui entourait la genèse de la fuchsine a été éclairci par une expérience heureuse due à M. Hofmann. Ce savant, auquel la science doit des données si précieuses sur la composition des couleurs d'aniline, reconnut que la rosaniline se produit aisément à l'aide d'un mélange d'aniline et de toluidine pures. (*Comptes rendus,* 1863, t. I, p. 1035 et 1063.)

Cette découverte a exercé une influence très-heureuse sur les progrès accomplis par l'industrie des produits chimiques. A partir de ce moment, on a cherché à préparer ces deux alcaloïdes séparément et à l'état de pureté. Au lieu d'employer « l'aniline pour rouge », dont la composition quantitative était nécessairement variable et toujours inconnue, on pouvait, en utilisant la découverte de M. Hofmann, mélanger l'aniline et la toluidine dans des proportions convenables; on réalisait ainsi une fabrication plus régulière et l'on pouvait espérer des rendements plus élevés. Une solution du problème a été annoncée, le 25 avril 1866, à la Société industrielle de Mulhouse, par un habile fabricant, M. Coupier, de Poissy.

Ce chimiste, auquel l'industrie doit plus d'un procédé ingénieux, opère la séparation de la benzine et du toluène du goudron par condensation fractionnée. Il obtient ainsi des carbures dans un état de pureté qui ne laisse presque rien à désirer.

On devait obtenir des alcaloïdes purs avec des matières premières préparées avec tant de soin. Si cette prévision a été, en effet, réalisée pour l'aniline, il n'en a pas été de même pour la toluidine. La fabrication de cet alcaloïde, en grand, a mis en relief un fait remarquable qui a entouré d'un nouveau mystère la formation du rouge d'aniline.

Déjà avant M. Coupier, d'autres observateurs, Noad, Fittig et Tollens, Græfinghoff, avaient obtenu avec du toluène pur la toluidine brute à l'état liquide, et ils n'ont réussi à en isoler la toluidine cristallisée qu'en décomposant par la soude l'oxalate purifié par plusieurs cristallisations. Græfinghoff (*Journal für prakt. Chem.*, t. XCV, p. 221) a émis l'opinion que la toluidine pourrait exister sous deux modifications : l'une liquide, l'autre solide; mais il n'a pas signalé de différences dans les propriétés chimiques.

A M. Coupier revient le mérite d'avoir appelé l'attention sur les propriétés remarquables de la toluidine brute. Cet alcaloïde, que l'on obtient en appliquant au toluène pur la méthode usitée pour la transformation de la benzine en aniline, ne présente pas les caractères de la toluidine découverte par MM. Muspratt et Hofmann. M. Coupier a montré qu'en soumettant son produit (qui est liquide et exempt d'aniline) aux procédés usités pour la fabrication du rouge d'aniline, on obtient une matière qui offre les plus grandes analogies avec la fuchsine. Les rendements sont supérieurs à ceux que l'on obtient avec les meilleures anilines, et le rouge est intense; M. Coupier lui a donné le nom de *rouge de toluène*.

Un autre point mis en évidence par le même chimiste et vérifié par moi (*Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 1866, p. 264), c'est que le mélange d'aniline pure et de toluidine cristallisée ne donne, dans les meilleures conditions, qu'un rendement inférieur à celui des bonnes anilines commerciales.

Il y avait donc encore quelque chose à ajouter à la théorie déduite des belles recherches de M. Hofmann; évidemment l'aniline commerciale et la toluidine liquide devaient contenir un produit qui augmentait le rendement en matière colorante et qu'il restait à découvrir. Les produits de M. Coupier ayant été présentés par lui à la Société industrielle de Mulhouse, j'ai été chargé de leur examen : cette circonstance a été l'origine de ce travail.

Les matières premières indispensables m'ont été fournies par M. Coupier avec une rare libéralité; le même chimiste m'a assisté de ses conseils dans ces recherches qui demandent une expérience spéciale; enfin, j'ai eu la bonne fortune de rencontrer des aides dévoués parmi MM. les préparateurs et élèves de l'École des sciences appliquées de Mulhouse. Je saisis avec empressement cette occasion pour exprimer ma vive reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué à l'achèvement de ce travail (1).

---

(1) J'ai fait connaître les résultats sommaires de ce travail dans une série de Notes qui ont été insérées aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, et dont voici les indications :

T. LXVII, p. 45. *Sur un alcaloïde nouveau, isomère de la toluidine, contenu dans l'aniline du commerce* (6 juillet 1868).

Loc. cit., p. 398. *Réactions colorées de l'aniline, de la toluidine et de la pseudotoluidine* (10 août 1868).

T. LXVIII, p. 335. *Sur un isomère de la rosaniline, contenu dans les fuchsines commerciales.*

Loc. cit., p. 602. *Recherches sur la constitution du toluène* (8 mars 1869).

T. LXIX, p. 53. *Sur les relations qui existent entre les acides amidés dérivés de l'acide benzoïque et les alcaloïdes dérivés du toluène* (5 juin 1869).

T. LXIX, p. 469. *Sur le bromotoluène et les toluidines qui en dérivent* (en collaboration avec M. Nikiforoff (16 août 1869).

Loc. cit., p. 761. *Sur la constitution de la pseudotoluidine* (4 octobre 1869).

T. LXX, p. 260. *Sur la formation simultanée d'isomères en proportions définies* (7 février 1870).

I.— DÉCOUVERTE D'UN NOUVEL ALCALOÏDE DANS LA TOLUIDINE COMMERCIALE LIQUIDE.

Analyse immédiate et propriétés de la toluidine liquide (1).

L'alcaloïde de M. Coupier se présente sous forme d'une huile colorée, dont l'odeur, voisine de celle de l'aniline et de la toluidine, ne peut cependant pas être confondue avec celle de ces deux alcaloïdes. Il répand des vapeurs à la température ordinaire; sec, il bout à 178 degrés C., d'une manière très-constante.

Il se dissout un peu dans l'eau; l'alcool, l'éther et les hydrocarbures liquides s'y mêlent en toute proportion.

A une température voisine de zéro, l'introduction d'un cristal de toluidine y provoque aussitôt la séparation de cristaux nombreux qui, s'enchevêtrant pendant leur accroissement, solidifient la masse entière. La solidification n'est qu'apparente : en soumettant le produit à l'action d'une presse convenablement refroidie, on en sépare un alcaloïde liquide qui représente environ les deux tiers de la masse totale. La partie cristallisée qui reste après l'expression est la toluidine de MM. Muspratt et Hofmann. La partie liquide contient encore de la toluidine; car, refroidie au-dessous de zéro, elle peut déposer une nouvelle quantité de cristaux, si l'on y projette soit une parcelle de toluidine, soit une goutte d'eau, laquelle, se congelant aussitôt, occasionne la solidification. Ce dernier fait, découvert par M. Coupier, semble prouver l'isomorphisme de l'eau et de la toluidine. En exprimant et en répétant les mêmes opérations, on voit se former dans le liquide de nouveaux cristaux; mais leur masse est relativement si faible, que leur séparation par ce

(1) J'appellerai cet alcaloïde, tel que M. Coupier le livre au commerce, *toluidine liquide*, pour le distinguer de la toluidine, qui est cristallisée à la température ordinaire et ne fond qu'a 45 degrés C.

procédé cesse d'être avantageuse. Le point d'ébullition du liquide séparé des cristaux reste le même; soumis au froid, le produit reste liquide. Il ne peut donc pas être transformé totalement en toluidine cristallisée, ainsi que M. Coupier l'avait cru d'abord et ainsi que cela a été répété après lui dans le *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, t. I, p. 319.

L'analyse chimique élémentaire assigne au produit dont il s'agit la formule C^7H^9N, qui est celle de la toluidine.

D'après cela, la toluidine liquide se comporte comme une dissolution de toluidine dans un alcaloïde liquide isomère, de même point d'ébullition. C'est dans le but de séparer cet alcaloïde à l'état de pureté que l'on a entrepris les expériences qui vont être décrites.

Première expérience d'analyse immédiate. — Après avoir essayé de préparer plusieurs sels à l'aide de la toluidine liquide ou à l'aide de ses dérivés éthylés, j'ai fini par reconnaître que l'oxalate était le sel le plus maniable. C'est aussi à l'aide de ce sel que MM. Muspratt et Hofmann, Noad, Fittig et Tollens avaient réussi à séparer de la toluidine brute la toluidine cristallisée pure.

La toluidine liquide a été versée peu à peu dans une dissolution bouillante d'acide oxalique jusqu'au moment où l'alcaloïde commençait à se dégager avec les vapeurs d'eau. Par refroidissement, il s'est séparé des cristaux confus, qu'on a exprimés et soumis à deux nouvelles cristallisations dans l'eau.

Cette opération préliminaire a donné :

A. Diverses eaux mères qui ont été réunies;
B. Une substance confusément cristallisée.

Je vais décrire successivement la série d'essais dont chacun de ces deux produits a été l'objet.

A. Les eaux mères ont été concentrées, non à l'air libre, mais dans un appareil distillatoire, car leur odeur a permis

de soupçonner la présence d'une substance volatile; et en effet on a constaté dans le liquide distillé l'existence d'une petite quantité d'un alcaloïde huileux; ce produit a été conservé avec l'étiquette n° 1. Par le refroidissement des eaux mères, on a obtenu des cristaux fortement colorés, qui ont été exprimés; le liquide mère qui en a été séparé a abandonné, par l'action de la soude, un alcaloïde bouillant à 197 degrés C. (n° 2). Les cristaux colorés ont été épuisés dans un appareil de déplacement, avec de l'éther; ils se sont dissous presque totalement; en les décomposant par la soude caustique, on en a retiré un alcaloïde liquide, bouillant à 197 degrés C. (n° 3). La petite quantité de matière qui ne s'est pas dissoute dans l'éther a donné, par l'action de la soude caustique, de la toluidine totalement cristallisable.

En résumé, l'examen de ces eaux mères A a montré qu'elles contenaient :

1° Une faible quantité d'oxalate de toluidine;

2° Un oxalate, soluble dans l'éther, en quantité dominante; cet oxalate est plus soluble dans l'eau que celui de toluidine;

3° Cet oxalate correspond à une base liquide, de même point d'ébullition que la toluidine.

Ces divers produits n'offrant pas des garanties de pureté suffisantes, on n'a fait l'analyse élémentaire d'aucun d'entre eux.

B. Les cristaux ont été desséchés sur une plaque chaude puis soumis, dans un appareil de déplacement, à l'action de l'éther jusqu'au moment où ce dissolvant ne paraissait plus rien dissoudre. On a obtenu de cette manière :

a) Une matière insoluble dans l'éther,

b) Une dissolution éthérée.

a) La matière insoluble dans l'éther ne contenait plus d'oxalate d'un alcaloïde incristallisable, car, distillée avec

la soude caustique, elle a fourni de la toluidine entièrement solide et d'une blancheur parfaite. Une portion de cette substance ayant été dissoute dans l'eau, elle s'est séparée de la solution en cristaux nettement développés, qui ont été analysés et reconnus pour être de l'oxalate acide de toluidine. (*Voir* ce sel, p. 223.)

b) La dissolution éthérée était fortement colorée; on y a reconnu la présence d'une petite quantité d'un alcaloïde libre liquide (n° 4), et d'une matière cristallisée en aiguilles. Cette substance a été purifiée par cristallisation dans l'eau; soumise à l'analyse élémentaire, elle a donné des chiffres qui correspondent à une toluide oxalique, différant d'un oxalate neutre par les éléments d'une molécule d'eau.

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ (C^7H^{10}N)^2 \end{matrix}\right\} O^7 - H^2O = N^2 \left\{\begin{matrix} C^2O^2 \\ (C^7H^7)^2.H^2O \\ H^2 \end{matrix}\right.$$

(*voir* cette toluide, p. 221).

Traitée par la soude caustique, elle s'est dédoublée en oxalate de sodium et en un alcaloïde liquide; celui-ci a été séché sur la potasse caustique et distillé; son point d'ébullition s'est maintenu à 194 degrés C.

L'analyse élémentaire a donné les chiffres suivants :

	1.	2.	3.
C.....	77,7	77,7	77,9
H.....	8,6	8,6	8,6

Théorie.

Aniline.		Toluidine.	
C.....	77,4	C.....	78,5
H.....	9,5	H.....	8,4

Les chiffres obtenus par l'analyse élémentaire sont intermédiaires, quant au carbone, entre ceux qui correspondent à l'aniline et à la toluidine; pour l'hydrogène, au con-

traire, on a obtenu des chiffres plus élevés que n'en exigerait la toluidine.

Ces circonstances m'ont engagé à soumettre mon alcaloïde à une nouvelle dessiccation; on l'a fait séjourner à chaud sur de la potasse caustique fondue au moment même. Cette opération a eu l'effet suivant :

Le point d'ébullition s'est élevé de 4 degrés; l'alcaloïde a distillé à 198 degrés C.; et l'analyse élémentaire a donné les chiffres suivants :

	Expérience.	Théorie (toluidine).
C.....	78,8	78,5
H.....	8,4	8,4
N.....	13,2	13,3

Ces chiffres correspondent très-exactement à la composition de la toluidine.

Ainsi, la présence d'un peu d'eau abaisse le point d'ébullition de cet alcaloïde.

Les différents produits liquides que j'ai désignés par les nos 1 à 4 ont été séchés et rectifiés avec les mêmes précautions; ils ont été soumis, dans la suite, à l'épreuve des réactions colorées que je décrirai plus loin, et j'en ai pu constater l'identité avec l'alcaloïde qui a été analysé.

En résumé, des expériences précédemment décrites, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

La toluidine liquide est un mélange d'au moins deux alcaloïdes isomères et de même point d'ébullition; ces alcaloïdes diffèrent par leur point de fusion et par la solubilité de leurs oxalates. J'ai reconnu dans la suite que la formation de la toluide oxalique, que j'ai analysée, est un accident dû au mode de dessiccation qui avait été appliqué au mélange des oxalates.

Deuxième expérience d'analyse immédiate.— Comme, dans l'analyse immédiate que je viens de décrire, la chaleur

était intervenue et avait pu modifier la nature des résultats, j'ai cru devoir faire une nouvelle série d'expériences.

420 grammes de toluidine liquide ont été mélangés avec 250 grammes d'acide oxalique et un peu d'eau; la combinaison s'est effectuée presque aussitôt, et l'on a obtenu ainsi un sel à peu près sec, sans que l'on ait été obligé de faire intervenir la chaleur. Ce sel brut a été épuisé dans un appareil de déplacement, avec de l'éther, et l'on a obtenu :

A. Un résidu insoluble,
B. Une dissolution éthérée.

Le résidu insoluble A, distillé avec la soude caustique, a produit de la toluidine entièrement cristallisée et parfaitement blanche.

B. La dissolution éthérée a été soumise à la distillation, afin de séparer le dissolvant; on a constaté ainsi que l'éther avait dissous un alcaloïde libre mélangé à une matière cristallisée.

Jusqu'ici les résultats de cette deuxième expérience confirment entièrement ceux obtenus dans la première; mais voici où les différences commencent à se manifester :

La matière cristallisée retirée de la dissolution éthérée n'est pas une oxatoluide, mais de l'oxalate neutre de l'alcaloïde liquide. (*Voir* oxalate neutre de pseudotoluidine, p. 220).

L'alcaloïde qui en a été séparé, ainsi que celui qui a été trouvé libre dans la dissolution éthérée, offrent les mêmes caractères : point d'ébullition 198 degrés C.; oxalate entièrement soluble dans l'éther; réactions colorées identiques.

Le poids de l'alcaloïde incristallisable est de 150 grammes, c'est-à-dire 33 pour 100 de celui de la toluidine liquide employée. De cette quantité, 75 grammes avaient été trouvés à l'état libre, tandis que, dans l'expérience précédente, on en avait obtenu une quantité relativement beaucoup plus faible.

Ces différences tiennent au mode de saturation, qui avait été beaucoup plus complet dans le premier cas.

En effet, on avait versé la toluidine liquide dans un excès d'acide jusqu'à saturation; tandis que, dans la deuxième expérience, on a ajouté l'acide à l'alcaloïde en quantité telle qu'il devait se former un oxalate neutre. Or, puisqu'il est resté de l'alcaloïde libre dans ce dernier cas, il faut que l'une des deux bases, dont le mélange constitue la toluidine liquide, ait formé un sel acide malgré la présence d'un excès d'alcaloïde. Ce fait très-curieux a été mis hors de doute dans la suite; j'en donnerai plus loin des preuves suffisantes. Je dois dire dès maintenant que c'est la toluidine qui forme le sel acide dans les conditions que je viens de signaler.

Troisième expérience d'analyse immédiate. — J'ai eu pour but, en faisant cette expérience, de constater si la toluidine se transformerait dans certains cas en son isomère liquide; j'étais encore sous l'influence d'une opinion émise par M. Coupier concernant la possibilité d'une transformation totale de la toluidine liquide en toluidine cristallisée.

Diverses expériences, dans lesquelles j'avais cherché à doser les proportions de deux alcaloïdes isomères, en séparant leurs oxalates par l'éther, m'ayant donné des rendements différents, j'ai pensé que les conditions dans lesquelles j'avais fait la saturation pouvaient exercer une influence dans ce sens. En conséquence, deux portions, chacune de 60 gr. de toluidine liquide du même envoi, ont été saturées par l'acide oxalique : dans l'une, on a laissé la température s'élever à 110°C. pendant la saturation; dans l'autre, en opérant plus lentement, on s'est efforcé de la maintenir à 50°C. Dans les deux cas, on a ramené les eaux mères au même volume, et l'on a obtenu le même poids d'oxalates cristallisés, c'est-à-dire, 67 gr. On a traité ces derniers par l'éther, et on a eu dans les deux cas 36 gr.

de résidu insoluble. Cette expérience montre donc clairement que la température, au moment de la saturation, n'occasionne pas la transformation de la toluidine.

Les causes des variations qui ont été observées dans la proportion de deux isomères seront exposées dans un second Mémoire : elles remontent au nitrotoluène. Les toluidines liquides, qui m'avaient donné des résultats différents, ne provenaient pas d'une même opération; j'ai eu l'occasion depuis de constater que la composition de la toluidine liquide est assez variable. Lorsqu'à l'entrée de l'hiver je pus répéter l'expérience de M. Coupier, j'acquis la certitude qu'aucun des échantillons d'alcaloïde liquide que j'avais préparés à l'aide de l'oxalate ou de l'oxatoluide pure ne pouvait se convertir en toluidine, malgré l'action prolongée d'un froid de — 20°C. Il devint dès lors très-probable pour moi que cet alcaloïde liquide était bien réellement un isomère de la toluidine.

Pour acquérir à cet égard toute certitude, j'ai entrepris de préparer une certaine quantité de ce nouveau composé, que je désignerai à l'avenir sous le nom de *pseudotoluidine*, et de comparer ses dérivés avec les combinaisons correspondantes de l'aniline et de la toluidine pures.

Préparation de la pseudotoluidine.

J'ai opéré sur $2^k,490$ de toluidine liquide, dont j'ai séparé par le froid 780 gr. de toluidine cristallisée, c'est-à-dire 31,5 p. 100. Le liquide mère, pesant $1^k,710$, ayant été chauffé au bain-marie, j'y ai projeté peu à peu 1 kil. d'acide oxalique cristallisé. La combinaison s'est faite avec élévation de température; le thermomètre est monté à 90°C. La masse ainsi obtenue est sèche et pulvérulente. Elle a été distribuée dans trois appareils d'épuisement, et soumise à l'action d'un courant d'éther, nuit et jour, pendant plusieurs semaines. Le rendement de cette opération

a été de 750 gr. d'alcaloïde libre, contenant une certaine quantité d'oxalate.

Cet alcaloïde a été saturé à son tour par l'acide oxalique et le sel obtenu, épuisé de nouveau dans deux appareils de déplacement.

L'ensemble de ces opérations m'a donné $1^k,320$ d'oxalate neutre de pseudotoluidine, contenant 970 gr. d'alcaloïde, c'est-à-dire 38,9 p. 100 de la quantité de toluidine liquide employée.

Une partie de cet oxalate a été transformée en oxatoluide, laquelle a été décomposée par la soude caustique; j'ai obtenu ainsi une pseudotoluidine, qui a été comparée avec celle obtenue dans l'expérience suivante :

Une autre partie d'oxalate de pseudotoluidine a été transformée en chlorhydrate à l'aide du chlorure de calcium. La dissolution de ce sel a été évaporée, de façon à en obtenir trois dépôts successifs de cristaux. Pour constater la pureté et l'identité de chacun de ces dépôts, on en a déterminé la solubilité dans l'eau.

Numéros des dépôts.	Poids du sel dissous dans 100 p. d'eau à 15°,5.
1.....	37,2
2.....	37,5
3.....	37,4
Moyenne.....	37,4

La forme cristalline a été la même pour les trois dépôts. Ces solubilités ont été déterminées par M. Gladisz, mon préparateur. Voici les précautions qui ont été observées pour ces déterminations :

Chaque dépôt a été dissous dans un peu d'eau bouillante, de manière à laisser un excès de cristaux; on a abandonné ces dissolutions au refroidissement dans une cave, où on les a laissés séjourner pendant quatre ou cinq jours; cette

précaution est nécessaire, parce que ces dissolutions se sursaturent facilement, et ne laissent déposer l'excès de sel dissous qu'avec une grande lenteur. Au bout du temps indiqué, on a jeté les eaux mères sur un filtre sec, on a recueilli le liquide dans un vase taré, on a pesé et l'on a évaporé dans un petit séchoir chauffé à 86°C. jusqu'à ce que le poids soit resté invariable.

Le chlorhydrate, dont la pureté a été ainsi vérifiée, a été décomposé par la soude caustique; il a servi à l'étude comparative des sels et des dérivés de la pseudotoluidine.

Préparation de l'aniline pure pour l'étude comparative des deux alcaloïdes.

On a employé comme matière première l'aniline de M. Coupier : elle contient environ 95 p. 100 de phénylamine et 5 p. 100 d'un mélange des deux toluidines. Pour enlever la pseudotoluidine, on a profité de la solubilité de son oxalate dans l'éther; l'oxalate d'aniline ne se dissout que difficilement et en fort petite quantité. Le sel a été soumis, dans un appareil de déplacement, à un courant d'éther pendant 300 heures environ. On a renouvelé les surfaces plusieurs fois. Il s'est dissous fort peu de substance. L'oxalate restant, ne donnant plus la réaction de la pseudotoluidine, a été transformé en chlorhydrate; la dissolution de ce sel a été évaporée de manière à obtenir trois dépôts successifs de cristaux, dont on a déterminé séparément la solubilité :

Numéros des dépôts.	Poids du sel dissous dans 100 p. d'eau à 17°,7.
1.....	129,1
2.....	129,5
3.....	129,6
Moyenne.....	129,4 (Gladisz).

Préparation de la toluidine pure.

Il est fort difficile d'obtenir cette base complétement privée d'aniline et de pseudotoluidine. J'ai employé pour cette préparation l'oxalate insoluble dans l'éther, qui forme le résidu de la préparation de la pseudotoluidine. Cet oxalate, déjà épuisé, a été soumis, dans un appareil de déplacement (1), pendant 1,000 heures, à un courant d'éther;

(1) L'appareil d'épuisement qui a été employé dans ces recherches diffère en deux points de celui qui est en usage dans les laboratoires.

Le premier, qui n'est pas essentiel, concerne le tube ascendant, qui conduit le dissolvant en vapeurs du générateur au condenseur; ce tube traverse, dans toute sa longueur, l'allonge, qui contient la matière à épuiser; l'appareil gagne ainsi au double point de vue de la simplicité et de la solidité; on peut employer pour générateur et pour condenseur un ballon sans tubulure latérale.

Le deuxième point constitue un perfectionnement important; il concerne le condenseur. D'habitude on emploie un serpentin entouré d'eau, surtout s'il s'agit de condenser un liquide aussi volatil que l'éther. Le serpentin entouré d'eau est d'un usage peu commode; d'abord il est pesant et complique par là les supports de l'appareil; ensuite, il faut y renouveler l'eau, ce qui exige une surveillance continuelle; enfin si la section du tube qui constitue le serpentin n'est pas très-grande, c'est-à-dire supérieure à 1 centimètre, l'éther qui s'y condense forme une colonne de liquide qui obstrue le serpentin et qui est souvent projetée hors de l'appareil. Ceci constitue un danger d'incendie permanent. J'ai trouvé plus commode de condenser avec l'air; le condenseur que j'emploie est un ballon de 10 litres, muni d'une tubulure en pointe, qui est située à l'opposé du col et dans l'axe de ce dernier. Par cette tubulure le ballon est mis en communication avec l'allonge; le col du ballon est fermé par un bouchon portant un tube de sûreté contenant du mercure. Un pareil ballon présente au refroidissement à l'air une surface suffisante pour que la condensation ait lieu régulièrement, même en été.

Le générateur plonge dans un grand bain-marie, bien couvert et chauffé avec une lampe à gaz. Un régulateur de Cavaillé-Coll maintient la pression de ce dernier constante.

Les différentes parties de l'appareil sont réunies par des bouchons de liége; le caoutchouc ne peut pas être employé. Afin d'obtenir une fermeture hermétique, on a eu soin d'examiner attentivement les bouchons, et l'on a bouché les pores avec du lut de farine de graine de lin. De cette manière, les pertes d'éther sont réduites à leur minimum.

Cet appareil n'exige que peu de surveillance et peut fonctionner nuit et

au bout de ce temps, il contenait encore des traces d'aniline. Il a été transformé en chlorure et séparé par concentration successive en quatre dépôts, dont voici les solubilités respectives :

Numéros des dépôts.	Poids du sel dissous dans 100 p. d'eau à 110°.
1.....	22,9
2.....	22,9
3.....	22,9
4.....	23,0 (Gladisz).

On n'a conservé que les trois premiers dépôts, le dernier étant trop coloré. Décomposé par la soude caustique, ce sel a fourni la toluidine qui a servi aux essais comparatifs.

II. — ÉTUDE COMPARATIVE DES DEUX TOLUIDINES ISOMÈRES ET DE LEURS DÉRIVÉS.

Propriétés de la pseudotoluidine : βC^7H^9N.

Propriétés physiques. — La pseudotoluidine est un liquide incolore, qui possède la consistance huileuse de l'aniline; elle est fortement réfringente, mais sans action sur la lumière polarisée. Elle ne se solidifie pas à — 20° C., émet des vapeurs même à cette basse température. Son odeur est spéciale, distincte de celle de l'aniline et de celle de la toluidine. Elle bout à 198° C. à la pression de 744^{mm} (à 22° C.).

Dans l'expérience où l'on a déterminé ce point d'ébullition, le thermomètre plongeait dans la vapeur jusqu'au 60e degré; l'air ambiant était à 22° C.

---

jour d'une manière continuelle, sans qu'on ait besoin d'intervenir autrement que pour remplacer, une fois en 24 heures, l'eau du bain-marie qui s'est évaporée.

D'après ces données le point d'ébullition corrigé est situé à 202° sous la pression de 741^{mm}.

Si la pseudotoluidine est humide, son point d'ébullition descend à 194 ou 195° C. et reste stationnaire à cette température; pour la dessécher il a fallu la faire séjourner 48 heures sur des fragments fréquemment renouvelés de potasse caustique récemment fondue.

La *densité* de la pseudotoluidine à 16°,3 C. est de 1,002.

100 p. eau à 28° C. en dissolvant 1.6 p. de pseudotoluidine;
» à 45° C. » 1.7 p. »
» à 22° C. » 3.2 p. d'aniline.

Cette solubilité dans l'eau a été déterminée en versant l'alcaloïde, contenu dans une burette graduée, dans le dissolvant jusqu'au moment où celui-ci, après une agitation prolongée, a refusé d'en dissoudre.

Le moment de la saturation est facile à saisir : on voit apparaître à la surface du liquide et sur les parois du vase de petites gouttelettes huileuses, qui disparaissent par une légère élévation de température pour reparaître après le refroidissement.

L'alcool, l'éther et les hydrocarbures liquides se mêlent en toute proportion à la pseudotoluidine.

Propriétés chimiques de la pseudotoluidine. — La pseudotoluidine est un alcaloïde qui, par l'ensemble de ses propriétés chimiques, se rapproche plus de l'aniline, dont elle est l'homologue, que de la toluidine, dont elle est l'isomère. Elle forme avec les acides des sels généralement moins solubles que les sels correspondants d'aniline, plus solubles que ceux de toluidine, et qui diffèrent de ceux-ci et de ceux-là par leur forme cristalline et par le nombre de leurs molécules d'eau de cristallisation.

La pseudotoluidine paraît être un alcaloïde plus faible que la toluidine; cette dernière la déplace partiellement de ses sels.

La solution des sels de pseudotoluidine colore le bois de sapin en jaune. Ces sels sont incolores quand on les prépare avec un alcaloïde récemment distillé. Mais quand celui-ci a été exposé à l'air et à la lumière, il prend peu à peu une coloration brune, en dissolvant un produit d'oxydation formé à ses dépens, et qui est un alcaloïde colorable comme la rosaniline; car, en saturant un produit ainsi altéré par un acide, le sel se colore en rouge violacé, souvent très-intense.

La même matière colorante se forme dans la dissolution incolore d'un sel de pseudotoluidine, quand celle-ci se trouve exposée à l'air et à la lumière; elle se colore en rose, puis en rouge violacé, en même temps qu'il se forme un léger dépôt floconneux d'un noir verdâtre. La coloration rose se produit très-rapidement quand on expose à l'air une étoffe de coton imprégnée d'une dissolution faible d'un sel de pseudotoluidine. Elle est due à la formation d'une petite quantité de pseudorosaniline. Cette réaction permet de reconnaître des quantités infinitésimales de pseudotoluidine. (Voir *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, séance du 30 août 1871.) Elle se produit souvent accidentellement dans la fabrication du noir d'aniline : les étoffes retiennent fréquemment un peu d'acide libre provenant du blanchiment; la pseudotoluidine, qui existe à l'état libre dans l'atmosphère des chambres chaudes où l'on développe le noir, se fixe sur l'étoffe; le sel formé s'oxyde aussitôt à l'air, et les blancs du tissu se colorent en rose. Ces propriétés font pressentir le rôle important que la pseudotoluidine joue dans la formation des matières colorantes dites *d'aniline*. Je reviendrai sur ce sujet dans la suite de ce Mémoire, quand je décrirai l'action des agents oxydants sur l'aniline et les deux toluidines, au point de vue de la formation des matières colorantes.

La pseudotoluidine, chauffée avec l'acide arsénique vers 200° C., donne naissance à de l'aniline et à divers produits,

parmi lesquels une matière colorante rouge que je décrirai plus tard sous le nom de pseudorosaniline.

Chauffée avec l'acide iodhydrique en solution aqueuse concentrée, elle se dédouble en ammoniaque et en un hydrocarbure qui est de l'hydrure d'hexylène, ou du toluène, ou un mélange des deux, selon la température et les proportions d'hydracide employées. En même temps il se forme une petite quantité de benzine. Cette action sera décrite en détail dans un second Mémoire : elle a été étudiée par M. Berthelot.

Modes de formation de la pseudotoluidine. — La pseudotoluidine n'existe pas seulement parmi les produits de la réduction du nitrotoluène; depuis sa découverte elle a été produite par divers procédés (1).

MM. Hübner et Wallach, à Gœttingue (*Zeitschr. für Chemie*, t. V, p. 139; 27 mars 1869), et Kœrner, à Palerme (*Comptes rendus*, séance du 5 avril 1869), ont obtenu presque en même temps un alcaloïde offrant de nombreuses analogies avec la pseudotoluidine, en nitrant et en amidant le *bromotoluène cristallisé* et en remplaçant le brome par de l'hydrogène, à l'aide de l'amalgame de sodium.

En répétant les expériences de ces savants sur du bromotoluène cristallisé, nous avons constaté, M. Nikiforoff et moi (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 469, 16 août 1869), que l'alcaloïde liquide ainsi obtenu offre les caractères essentiels de la pseudotoluidine : propriétés physiques, réactions colorées, forme cristalline des chlorhydrates, solubilité des oxalates dans l'éther (2). Il est donc à peu près certain que

(1) La découverte de la pseudotoluidine a été communiquée dans une Note présentée au Comité de Chimie de la Société industrielle de Mulhouse, dans sa séance du 11 septembre 1867 (voir *Bulletin* de cette Société, janvier 1868, p. 61) et à l'Académie des Sciences seulement dans sa séance du 10 août 1868.

(2) Ce résultat a été confirmé depuis par MM. Beilstein et Kuhlberg. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouv. série, t. LXXX, p. 79.

l'alcaloïde dont il s'agit est identique avec la pseudotoluidine. Mais nous n'avons pas opéré sur une assez grande quantité de matière pour pouvoir constater si, en nitrant le bromotoluène, il ne se forme pas un mélange de deux isomères nitrés. Nous avons constaté dans l'alcaloïde que nous avons préparé l'absence de la toluidine, mais il pouvait contenir une petite quantité d'une troisième toluidine isomère dont la théorie de M. Kékulé permet de prévoir l'existence.

Par la méthode de M. Hübner, on peut donc passer d'une série d'isomères à une autre par deux substitutions successives.

Presque à la même époque, MM. Beilstein et Kuhlberg ont opéré une conversion du même genre par une autre méthode (*Zeitschr. für Chemie*, t. V, p. 280 [15 mai 1869], et *loc. cit.*, p. 521). En nitrant et en amidant le *nitrotoluène cristallisé*, ils ont obtenu une toluidine nitrée dont ils ont enlevé le groupe NH^2 par la méthode de M. Griess, en le remplaçant par H. Ils ont obtenu par ce procédé un nitrotoluène liquide qui s'est converti, par réduction, en un alcaloïde possédant les propriétés chimiques et physiques de la pseudotoluidine.

J'ai constaté que la pseudotoluidine se forme encore, en petite quantité, par la réduction de l'acide amidodracylique et de l'acide anthranilique à l'aide de l'acide iodhydrique.

$$C^6H^4(NH^2)CO^2 + H^2 = C^6H^4(NH^2)CH^3 + 2H^2O.$$

La conversion a lieu si l'on chauffe à une température comprise entre 180 et 200° C. et en employant deux parties d'hydracide dont la densité est de 2,07.

Il se forme peu de pseudotoluidine. La plus grande partie de ces acides subit un dédoublement en aniline et en acide carbonique.

$$C^6H^4(NH^2)CO^2H = C^6H^5(NH^2) + CO^2.$$

J'ai reconnu que ces acides subissent cette décomposition très-nettement, par l'action de la chaleur seule, à la température de leur fusion (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 53). Il ne se forme aucun produit secondaire; il suffit de maintenir les acides en fusion; on constate un dégagement continuel d'acide carbonique; quand celui-ci a cessé, il reste de l'aniline pure, ne contenant pas de pseudotoluidine.

Les mêmes acides (amidodracylique et anthranilique), mélangés avec du verre pilé et chauffés brusquement, donnent naissance à un mélange d'aniline et de pseudotoluidine (*loc. cit.*). Dans ce cas, il faut admettre que la réduction des acides amidés se fait aux dépens d'une certaine quantité de matière qui subit une décomposition plus avancée. En analysant l'aniline, obtenue par la distillation sèche de l'indigo, j'ai constaté qu'elle contient aussi une petite quantité de pseudotoluidine. M. Loir, professeur de chimie de la Faculté des Sciences de Lyon, a observé, dès 1864, qu'en fractionnant par distillation l'aniline de l'indigo, on obtient une portion distillant entre 185 et 200 degrés, laquelle, traitée par l'acide arsénique, produit le rouge d'aniline. (Procès-verbaux des *Annales de la Société d'Agriculture de Lyon*, p. 81.) J'ai eu l'occasion d'examiner l'aniline même qui a servi aux expériences de M. Loir, et j'y ai constaté, en effet, la présence de la pseudotoluidine, même dans la portion distillant au-dessous de 185 degrés C. (*Bulletin de la Société industrielle*, 1871, p. 217.)

La pseudotoluidine se forme encore, d'après MM. Beilstein et Kuhlberg, par la distillation de l'acide paramidotoluique avec la chaux sodée :

$$C^6H^3(NH^2\beta).CH^3.CO^2H = CO^2 + \beta\,C^6H^4.NH^2.CH^3.$$

[*Zeitschr. für Chemie*, t. V, p. 524 (16 août 1869).]

Constitution de la pseudotoluidine. — Quoique cette

question ait été étudiée par MM. Kœrner, Beilstein et Kuhlberg et par moi, on ne connaît pas encore la constitution de la pseudotoluidine avec certitude. Le moment n'est pas venu de discuter avec fruit les diverses expériences contradictoires qui ont été faites. Je dirai seulement que, d'après M. Kœrner, la pseudotoluidine correspondrait à l'acide amidobenzoïque (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 475); d'après moi, à l'acide amidodracylique ou à l'acide anthranilique (*Comptes rendus*, t. LXIX, p. 53, et *loc. cit.*, p. 762); d'après MM. Beilstein et Kuhlberg, à l'acide anthranilique. Un fait qui vient à l'appui de cette dernière manière de voir, c'est la présence de la pseudotoluidine dans l'aniline de l'indigo et la résistance à l'oxydation du nitrotoluène dont elle dérive. D'après la nomenclature adoptée par M. Kékulé, elle devrait être appelée *métatoluidine*.

Propriétés, modes de formation et constitution de la toluidine : αC^7H^9N.

La toluidine étant connue depuis 1845, je me bornerai à communiquer ici quelques observations que j'ai pu faire en maniant de notables quantités de cet alcaloïde.

Propriétés physiques. — Le point de fusion a été indiqué par MM. Muspratt et Hofmann comme étant situé à 40°,5 C. (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIV, p. 11.) MM. Stædeler et Arndt, ayant séparé ce corps de l'acétotoluide, ont trouvé qu'il ne fond qu'à 45° C. (*Jahresbericht*, 1864, p. 425). C'est là le véritable point de fusion de la toluidine pure et sèche. Il est fort difficile d'obtenir de la toluidine exempte d'aniline et de pseudotoluidine, et, selon le soin qu'on met à la préparation, on observe tous les points de fusion intermédiaires entre 40 et 45 C. Ce n'est qu'en transformant la toluidine en combinaisons peu solubles dans l'eau, telles que l'oxalate ou l'acétotoluide, que l'on réussit à éliminer à peu près les

deux alcaloïdes liquides, dont les combinaisons sont plus solubles. Une autre cause encore contribue à abaisser le point de fusion de la toluidine : celle-ci retient une certaine quantité d'eau avec une grande opiniâtreté; il faut un séjour prolongé à chaud sur de la potasse récemment fondue et fréquemment renouvelée pour la dessécher; et, à mesure que la dessiccation avance, le point de fusion s'élève à partir de 40° C. pour arriver à la limite de 45° C.

Propriétés chimiques. — MM. Muspratt et Hofmann affirment (*loc. cit.*) que les sels de toluidine se colorent en rose à l'air. J'ai constaté que ceci n'est vrai que tant que ces sels contiennent une petite quantité de pseudotoluidine. Les sels de toluidine purs se colorent difficilement et seulement en jaune.

La tendance de produire des matières jaunes caractérise la toluidine.

Si l'on imprègne une étoffe de coton d'une solution faible de chlorhydrate de toluidine et qu'on la suspende à l'air, à la température de 20° C., on voit l'étoffe se colorer en jaune : cette coloration ne disparaît pas par un simple lavage. La présence de la pseudotoluidine modifie le phénomène en ce sens que la coloration est plus rougeâtre.

Modes de formation de la toluidine. — La toluidine se trouve parmi les produits de la réduction du nitrotoluène brut; c'est là qu'elle a été découverte par MM. Muspratt et Hofmann en 1845. Elle est le produit de la réduction du nitrotoluène cristallisé (1). J'ai constaté sa formation dans les circonstances suivantes.

Si l'on soumet le bromotoluène brut, d'après la méthode de M. Hübner, à l'action de l'acide nitrique, on obtient un mélange de bromotoluènes nitrés; en amidant ceux-ci et en traitant les bromotoluidines obtenues par l'amalgame

(1) ALEXEYEFF, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, nouv. série, t. VII, p. 377.

de sodium, à chaud, en présence de l'alcool, on enlève le brome et on lui substitue de l'hydrogène.

Il se forme un alcaloïde liquide, dans lequel il est aisé de constater la présence de la toluidine, à l'aide de la méthode volumétrique décrite plus loin. La partie liquide de l'alcaloïde contient de la pseudotoluidine; or, celleci dérive du bromotoluène cristallisé; la toluidine dérive donc, selon toute probabilité, d'un bromotoluène liquide, isomère.

On peut se rendre compte de sa formation en faisant la supposition suivante : admettant dans le toluène 2 at. d'hydrogène qui se prêtent à la substitution plus facilement que les autres, on peut écrire sa formule $C^7H^6.H\alpha H\beta$. On désigne alors le bromotoluène liquide par $C^7H^6.H\alpha Br\beta$. Lorsqu'on traite ce dernier par l'acide nitrique, NO^2 prend la place $H\alpha$ et l'on a $C^7H^6(NO^2)\alpha Br\beta$; et, par réduction, il vient $C^7H^6(NH^2)\alpha.H\beta$, formule de la toluidine. (Rosenstiehl et Nikiforoff, *Comptes rendus*, t. LXIX, p. 472.)

La toluidine se forme aussi par la réduction de l'acide nitrobenzoïque par l'acide iodhydrique. Comme ces résultats ont été contestés, je donnerai ici le détail des expériences. Des essais préliminaires ont fait abandonner l'acide amidobenzoïque. L'acide nitrobenzoïque, chauffé à 200° C. avec dix fois son poids d'ac. HI (densité égale à 2) pendant 24 heures, est simplement réduit à l'état d'acide amidé; au bout de 48 heures, la réduction n'est pas plus avancée.

Chauffé dans les mêmes conditions avec vingt fois son poids d'acide iodhydrique, il ne se forme encore que de l'acide amidobenzoïque. Chauffé à 220° C. avec 20 part. HI et un peu de phosphore amorphe, il y a une réduction énergique. Le tube, au moment de l'ouverture, fait explosion; on ne rencontre pas d'alcaloïde parmi les produits de la réduction; l'analyse immédiate n'en fsole qu'une huile dense, neutre, qui n'a pas été examinée faute de matière. Dans cette expérience, le but a été dépassé : j'ai mieux

réussi dans les conditions intermédiaires suivantes. Dans un tube de verre on a enfermé :

	gr
Acide nitrobenzoïque fondant à 127° C.....	0,5
Phosphore amorphe.....	0,3
Acide iodhydrique.....	20

J'ai chauffé pendant 4 heures à 100° C. pour former l'acide amidobenzoïque, puis pendant 20 heures à 200°C.

A l'ouverture du tube, il ne s'est pas dégagé de gaz. Son contenu est incolore et liquide ; on y trouve quelques beaux rhomboèdres de PH^4I et un petit excès de phosphore. On a saturé par la soude caustique et l'on a distillé. La toluidine a cristallisé dans le réfrigérant.

Soumise à l'analyse qualitative, elle a été trouvée exempte d'aniline et de pseudotoluidine. Dans l'expérience citée, on a obtenu $0^{gr},181$ de toluidine, ce qui représente les 0,56 du rendement théorique.

De l'acide nitrobenzoïque moins pur a donné un résultat un peu différent ; cet acide, après une ou deux cristallisations, possède un point de fusion plus élevé que l'acide pur (130° C.) ; en répétant ces cristallisations, le point de fusion s'abaisse à 127° C., où il reste stationnaire. On a employé :

	gr
Acide nitrobenzoïque brut.....	1,5
Acide iodhydrique (d = 2,07).....	60
Phosphore.....	0,9

J'ai réparti ce mélange dans deux tubes scellés, et j'ai chauffé pendant 4 heures à 100°C., et pendant 20 heures à 200° C.

A l'ouverture des tubes il y a eu une légère pression ; le contenu était coloré par l'iode mis en liberté ; il n'y avait plus de phosphore, mais, par contre, de l'iode cristallisé qui a été dosé par une solution titrée d'acide sulfureux.

	gr
Il y en avait.....	3,77
Dans l'un des tubes, et dans l'autre..	3,47
Total.....	7,24

On a saturé par la potasse et l'on a distillé; il s'est volatilisé de la toluidine qui a cristallisé dans le réfrigérant. On en a recueilli $0^{gr},372$. Comme cette toluidine ne paraissait pas absolument pure, elle a été analysée à l'aide de la solution éthérée d'acide oxalique. Cette méthode seradécrite plus loin. On a trouvé que $0^{gr},187$ du produit dont il s'agit contiennent $0^{gr},1854$ de toluidine pure, c'est-à-dire les 99,1 p. 100. On a séparé, par filtration, l'oxalate de toluidine précipité, on a évaporé l'éther et l'on a examiné qualitativement le résidu : on y a trouvé un peu d'aniline, un peu de pseudotoluidine et des traces de toluidine.

Ainsi, dans le cas où l'on a employé l'acide nitrobenzoïque impur, la réduction a été moins régulière, et il s'est formé un peu d'aniline et de pseudotoluidine; ce sont là les produits de la réduction des acides amidodracylique et anthranilique. La présence des alcaloïdes, aniline et pseudotoluidine, ainsi que le point de fusion plus élevé de l'acide nitrobenzoïque brut, semble prouver que cet acide contient une certaine quantité (environ 1 p. 100) d'acide nitrodracylique ou du dérivé nitré correspondant à l'acide anthranilique; il y aurait donc aussi, dans l'action de l'acide nitrique sur l'acide benzoïque, formation simultanée de plusieurs isomères. Ce fait n'a pas été vérifié par une expérience directe.

Constitution de la toluidine. — La constitution de la toluidine n'est pas encore connue avec certitude. D'après ce qui vient d'être dit, elle correspondrait à l'acide amidobenzoïque, à moins que, par l'action de l'acide iodhydrique, il n'y ait eu transposition du groupe NH^2, ce qui n'est pas impossible; d'après M. Kékulé, elle correspondrait à l'acide amidodracylique, parce que le nitrotoluène, dont elle dérive, donne, par oxydation, l'acide nitrodracylique. Il y a donc contradiction entre l'action réductrice de l'acide iodhydrique et l'action oxydante des acides chromique ou nitrique. De nouvelles expériences sont nécessaires *pour décider* la question.

Sels dérivés de la pseudotoluidine et de la toluidine.

Chlorhydrate de pseudotoluidine : $\beta C^7H^{10}NCl + H^2O$.

Sa forme cristalline est celle d'un prisme droit à base rectangulaire, combiné avec le prisme à base rhombe, fermé par un biseau dont le sommet est parallèle à la petite diagonale de la base. Dans quelques cristaux, le prisme à base rhombe est combiné avec une lame dont les faces sont parallèles à la grande diagonale, et le prisme est ouvert.

100 p. eau à 15°,5C. dissolvent 37,4 de ce sel. (Gladiez.)

Sa dissolution se sursature facilement; on peut l'amener à cet état :

1° En dissolvant à chaud un excès de sel;

2° En évaporant rapidement sa dissolution saturée;

3° En l'abandonnant, à l'abri de la poussière, à l'évaporation spontanée;

4° En saturant l'alcaloïde par l'acide chlorhydrique fumant.

La dissolution sursaturée peut être agitée, on peut la transvaser, la filtrer même, pour peu que l'on opère dans un local où l'on a évité de répandre la poussière de la même substance; on peut y projeter les corps les plus divers, même des cristaux de chlorhydrate de toluidine, sans provoquer la cristallisation; cette dernière ne peut être amenée que par deux causes :

1° Concentration, par abaissement notable de température ou par évaporation;

2° Contact d'un cristal de même nature.

La cristallisation est d'autant plus lente à s'achever, que la quantité de sel qui doit se déposer est plus petite. Je l'ai vue durer plus de 12 heures.

Les cristaux s'effleurissent à l'air.

L'eau de cristallisation se dégage totalement à 80° C.; à une température à peine supérieure, le sel anhydre lui-même émet des vapeurs, de sorte que la quantité d'eau de cristallisation n'a pas pu être déterminée exactement par ce procédé.

Il est difficile d'obtenir le chlorhydrate de pseudotoluidine complétement incolore, quand sa dissolution est colorée. Pour le préparer, il convient de saturer l'alcaloïde récemment distillé avec de l'acide chlorhydrique pur; par refroidissement, on obtient alors des cristaux parfaitement blancs. Si le sel se dépose dans une dissolution colorée, les cristaux présentent un phénomène remarquable : la matière colorante s'accumule aux deux extrémités de l'axe moyen du prisme, et le milieu du cristal est incolore.

J'ai vu des cristaux où les deux extrémités possédaient des colorations sensiblement complémentaires; l'une était rouge violacé, l'autre vert jaune.

Analyse du chlorhydrate de pseudotoluidine :

$0^{gr},759$ de chlorhydrate ont donné $0^{gr},667$ AgCl.

	Trouvé.	Calculé.
En centièmes.....	21,7	21,9

Chlorhydrate de toluidine : $\alpha C^7H^{10}Cl$.

Ce sel est anhydre.

Ses cristaux ont la forme d'un prisme clinorhombique combiné avec une lame à faces parallèles entre elles et à la grande diagonale de la base. Ils se terminent soit par un biseau, soit par une pyramide à quatre pans.

100 p. d'eau à 11°C. dissolvent 22,9 de chlorhydrate de toluidine. (Gladisz.)

On peut obtenir des dissolutions sursaturées de ce sel.

Il est généralement incolore, et s'altère à l'air moins facilement que son isomère.

Analyse :

$0^{gr},359$ ont donné $0^{gr},3568$ AgCl. [Muspratt et Hofmann (1).]
0,586 » 0,588 AgCl. (Rosenstiehl.)

Comme il a le même poids atomique que le chlorure d'argent, la quantité de ce dernier composé doit être égale à celle de la matière employée, ce qui a eu lieu en effet.

Chloroplatinate de pseudotoluidine : $\beta C^7H^{10}NCl.PtCl^2 + H^2O$.

Aiguilles jaunes brillantes; forme cristalline indéterminée. Peu soluble dans l'eau. Noircit facilement sous l'influence de la lumière. Il est difficile de le sécher sans l'altérer; pour l'analyse on l'a fait séjourner à l'obscurité, dans une atmosphère séchée par l'acide sulfurique. En dissolution, il est encore moins stable; vers 30° C., la solution noircit, il se forme un dépôt qui contient du platine, et cette matière noire insoluble qui constitue en grande partie le noir d'aniline. Une matière violette reste en dissolution.

Le sel desséché noircit rapidement vers 50° C.; à une température supérieure, il se boursoufle énormément, à la manière du sulfocyanure de mercure, et laisse finalement, comme cendres, du platine très-divisé, possédant l'éclat métallique.

Pour le préparer, il faut mélanger des solutions bien refroidies de chlorure de platine et de chlorhydrate de pseudotoluidine; plus les solutions sont étendues, plus les aiguilles qui se déposent sont volumineuses. Si l'on mélangeait sans précaution les dissolutions des deux chlorhydrates, la décomposition dont j'ai parlé plus haut se produirait instantanément et, au lieu du chloroplatinate, on obtiendrait un précipité noir.

(1) *Annalen der Chem. und Pharmac.*, t. LIV, p. 11.

Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Platine pour 100.....	21,1	29,7

Nitrate de pseudotoluidine.

Larges lames, formées par un prisme droit, à base rhombe, combiné avec une lame à faces parallèles; le prisme est ouvert, quelquefois terminé par une pyramide à quatre pans.

Nitrate de toluidine.

Prisme droit à base rhombe, combiné avec une lame à faces parallèles à la grande diagonale; prisme ouvert.

Sulfate neutre de pseudotoluidine : $(SO^4H^2)\,\beta(C^7H^9N)^2 + 2H^2O$.

Larges lames rectangulaires. Forme cristalline indéterminée. 100 p. eau à 15° dissolvent $8^p,3$ de ce sel.

Il se forme même en présence d'un excès d'acide sulfurique. Je n'ai pas réussi à obtenir un sel acide.

MM. Hübner et Wallach décrivent le même sulfate à l'état anhydre; ils l'ont préparé en mélangeant les dissolutions éthérées (*Zeitschrift für Chemie*, t. V, p. 530).

Celui que j'ai analysé a été préparé en dissolution aqueuse. Il a donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
SO^4H^2 pour 100.....	28,	28,3

Sulfate neutre de toluidine : $SO^4H^2.\alpha(C^7H^9N)^2$.

Il est anhydre.

Lames minces et allongées, rectangulaires, flexibles. Forme cristalline indéterminée.

Ce sel se forme même en présence d'un excès d'acide sulfurique; je n'ai pas réussi à préparer un sel acide. Mes ob-

servations confirment celles de MM. Muspratt et Hofmann qui ont étudié le même sel; ils l'ont préparé en mélangeant les dissolutions éthérées (*Annales de Chimie et de Pharm.*, t. LIV, p. 1).

Celui que j'ai analysé a été préparé en dissolution aqueuse. Il a donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
Sulfate de baryum obtenu pour 100...	74,3	74,6

Formiate de pseudotoluidine.

N'a pas été analysé; forme cristalline indéterminée; solubilité dans l'eau très-grande.

Quand on mélange la pseudotoluidine avec de l'acide formique à 60 pour 100 d'acide, préparé d'après le procédé élégant de M. Lorin, on obtient un liquide très-dense, qui ne cristallise pas. Refroidi au-dessous de zéro, ce liquide se prend en une masse, formée par des aiguilles enchevêtrées; ces aiguilles fondent aussitôt qu'elles reviennent à la température ordinaire; elles sont fort déliquescentes.

Pseudoformotoluide : $\beta C^{8}H^{9}NO = N.H.COH.C^{7}H^{7}\beta$.

Paillettes flexibles, incolores, d'un bel éclat nacré; forme cristalline indéterminée. Peu soluble dans l'eau bouillante; se dissout mieux dans l'eau acidulée et dans l'acide chlorhydrique concentré. Son meilleur dissolvant est une solution aqueuse d'un sel de pseudotoluidine.

Ce corps s'obtient par l'action de la chaleur sur le formiate de pseudotoluidine. Il fond vers 50° C. et se solidifie vers 30° C. Pendant le refroidissement, la température reste stationnaire un instant à 44°,4 C. Il s'altère partiellement par la fusion, de même que par la distillation; une certaine quantité passe inaltérée vers 180° C.; une autre se décompose en oxyde de carbone et en pseudotoluidine

$$\beta C^{8}H^{9}NO = CO + \beta C^{7}H^{9}N.$$

Le même dédoublement a lieu si l'on distille cette toluide sur l'anhydride phosphorique, l'acide chlorhydrique fumant, le chlorure de zinc fondu. En même temps une réaction secondaire produit une substance neutre, dont l'odeur rappelle celle des cyanures. Ce corps bout entre 205 et 210° C.

Il est probable qu'il se forme suivant l'équation

$$\beta C^8H^9NO - H^2O = CN.\beta C^7H^7.$$

Ce dernier corps, bouilli avec une dissolution de potasse caustique, se dédouble en ammoniaque et en un acide que l'on sépare aisément de la dissolution alcaline. Cet acide se sublime comme l'acide benzoïque : il est probablement l'un des acides toluiques.

L'étude de ce corps offrant de l'intérêt, j'ai sacrifié 400 grammes de pseudotoluidine pour en préparer une quantité suffisante ; mais je n'en ai pas obtenu assez pour en faire l'analyse ; ceci prouve que la réaction ci-dessus ne s'accomplit que sur une fraction de matière extrêmement faible (1).

La pseudoformotoluide a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
C.....	71,4	71,1
H.....	6,7	6,7
N.....	10,4	10,4
O.....	»	»

Oxalate neutre de pseudotoluidine : $C^2O^4H^2\beta(C^7H^9N)^2$.

Le sel est anhydre. Forme cristalline indéterminable. Petites paillettes, nacrées, flexibles. Soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther.

(1) J'ai été aidé dans cette partie du travail par M. Witz, alors élève de laboratoire de l'École supérieure des Sciences de Mulhouse, et plus tard par M. Gladisz, préparateur de Chimie à la même École.

Température.	100 p. d'éther dissolvent :	Une partie de sel se dissout dans :
11°C.	0,26	389 parties d'éther.
18°C.	0,37	267 »
35°C.	0,62	161,7 »

Le sel humide s'altère; ses dissolutions s'altèrent de même, surtout à la lumière. L'ébullition de sa dissolution aqueuse, prolongée, de même qu'une température supérieure à 100° C., appliquée au sel sec, lui font perdre les éléments d'une molécule d'eau et le transforment en une première oxatoluide.

Analyse :

Le dosage de l'acide oxalique a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Carbonate de chaux pour 100....	33,3	32,8

Première pseudooxatoluide : $\beta C^{16}H^{16}N^2O^3$ (1).

Belles aiguilles, soyeuses, flexibles; forme cristalline indéterminée. Soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther.

Sa dissolution aqueuse possède une réaction acide; elle ne précipite plus le chlorure de calcium; mélangée avec une solution de chlorure de baryum, elle laisse déposer par refroidissement des paillettes blanches, nacrées, qui contiennent du baryum. L'ammoniaque est sans action sur ce corps; la soude caustique en sépare, à l'ébullition, de la pseudotoluidine. Il ne peut être fondu ni volatilisé sans décomposition.

On le produit aisément, en chauffant l'oxalate neutre de pseudotoluidine, au bain d'huile, à une température comprise entre 100 et 110° C. On reconnaît que la réaction est terminée quand un échantillon dissous dans l'eau ne

(1) Préparée et analysée avec le concours de M. Coovels.

précipite plus par le chlorure de calcium. On reprend par l'eau et l'on fait cristalliser. Dans cette préparation, une portion de matière reste insoluble dans l'eau. Cette matière doit être la deuxième oxatoluide.

On a, en effet :

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ \beta(C^7H^{10}N)^2 \end{matrix}\right\} O^2 - H^2O = N^2 \left\{\begin{matrix} C^2\overset{''}{O}{}^2 \\ (C^7H^7)^2\beta.H^2O \\ H^2 \end{matrix}\right.$$

1re oxatoluide.

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ \beta(C^7H^{10}N)^2 \end{matrix}\right\} O^2 - 2H^2O = N^2 \left\{\begin{matrix} C^2\overset{''}{O}{}^2 \\ (C^7H^7)^2\beta \\ H^2 \end{matrix}\right.$$

2e oxatoluide.

Analyse :

	1	2	3	4	5	6	7	Moyenne.	Calculé.
C	66,9	67,4	67,3	67,1	67,3	67,2	67,0	67,2	67,1
H	6,3	6,4	6,4	6,4	6,5	6,4	6,4	6,4	6,4

Dosages d'azote :

				Pour 100.
1°	0gr,472 matière ont donné	0gr,03845 azote	= 9,6	9,7
2°	0,374 »	0,03598 »	= 9,6	»

Deuxième oxatoluide : $C^{16}H^{16}N^2O^2$.

Poudre incolore amorphe, insoluble dans l'eau et les dissolutions neutres. Fond à 120°C., cristallise par refroidissement, en lames dures et cassantes, bout à 240°C.; une petite quantité se sublime, la plus forte proportion se décompose; les produits de la décomposition sont les mêmes que ceux de la pseudoformotoluide, dans les mêmes conditions : on constate, de plus, un dégagement d'acide carbonique.

L'acide sulfurique concentré paraît sans action. Une dissolution aqueuse bouillante de soude caustique ne régénère pas la pseudotoluidine.

Oxalate acide de pseudotoluidine : $C^2O^4H^2.\beta C^7H^9N.H^2O$.

Forme cristalline : prisme oblique symétrique à base rhombe. Ce prisme est ouvert ; la terminaison du prisme est modifiée par une pyramide à quatre pans, correspondant au prisme à base rectangulaire.

Soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther.

Température.	Quantité dissoute dans 100 p. d'éther.	Quantité d'éther nécessaire pour dissoudre 1 p. de sel.
17°C.	0,42	240
18°C.	0,47	210
18°C.	0,46	215

La solubilité de ce sel dans l'éther a été fréquemment utilisée, pour analyser des mélanges d'alcaloïdes.

Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone pour 100.....	49,1	49,3

Le dosage d'hydrogène a été manqué.

Oxalate neutre de toluidine.

Je n'ai pas réussi à préparer ce sel.

Oxalate acide de toluidine : $C^2O^4H^2.\alpha C^7H^9N.H^2O$.

Forme cristalline : prisme orthorhombique, ou une combinaison de deux prismes ouverts de ce système.

Soluble dans l'eau, l'alcool ; c'est le moins soluble des oxalates étudiés.

1 kil. d'eau à 8°,2 C. en dissout 8gr,36.

Température.	Quantité dissoute dans 100 p. d'éther.	Quantité de dissolvant pour 1 p. de sel.
15°C.	0,015	6660
35°C (1).	0,043	2309
35°C (2).	0,112	887

(1) Après 2 heures d'ébullition.
(2) Après 10 heures d'ébullition.

Dans un Mémoire publié dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* (1868, t. II, p. 200), j'ai dit : « L'oxalate de toluidine est aussi insoluble dans l'éther que le sulfate de baryte l'est dans l'eau. »

J'ai reconnu depuis que ce fait n'est vrai que pour l'oxalate cristallisé. Après avoir laissé cet oxalate en contact avec de l'éther pur pendant plus de 24 heures, on a évaporé 50 gr. du dissolvant, et l'on n'a pas pu constater de résidu pondérable. L'oxalate, qui a été précipité de sa dissolution alcoolique par l'éther, se dissout en petite quantité, sans doute parce qu'il est plus divisé.

La moyenne des trois expériences citées plus haut, faites à 15°C., montre que 1 p. de sel est dissoute dans 6660 p. d'éther, tandis que pour dissoudre 1 p. de sulfate de baryte, il faut, d'après Kirwan (1), 43,000 p. d'eau.

A 35°C., la solubilité de l'oxalate augmente sensiblement. Au bout de 2 heures, l'éther en avait dissous 1 partie dans 2309 p., et après 10 heures d'ébullition sous une pression de 10 centimètres de mercure en plus de la pression atmosphérique, on a obtenu une dissolution de 1 p. dans 887 p. d'éther.

L'oxalate acide de toluidine est insoluble à froid dans la dissolution de l'oxalate acide de pseudotoluidine. J'ai utilisé cette propriété dans la préparation de ce dernier alcaloïde.

MM. Muspratt et Hofmann ont préparé l'oxalate acide de toluidine en mélangeant les solutions alcooliques de toluidine et d'acide oxalique. Le sel qu'ils ont obtenu a la même composition que celui que j'ai analysé.

Le même sel se produit encore :

1° Quand on mélange les solutions éthérées de l'alcaloïde et de l'acide; il a la même composition, quel que soit l'excès de toluidine mis en présence.

(1) STORRER, *Dictionary of solubilities.*

2° Quand on mélange les solutions de l'alcaloïde et de l'acide, en présence d'un excès de pseudotoluidine;

3° Par double décomposition, avec une dissolution éthérée d'oxalate *neutre* de pseudotoluidine, que l'on mélange avec la solution éthérée de toluidine.

Cette double décomposition mérite d'attirer l'attention. Par le mélange d'un *sel neutre* avec un alcaloïde libre, on produit un *sel acide*, la pseudotoluidine étant mise en liberté; dans cette réaction, une molécule de toluidine équivaut à deux molécules de son isomère. Vis-à-vis de l'acide oxalique, la pseudotoluidine aurait un poids moléculaire double del a toluidine.

Ce fait ne se confirme pas pour d'autres acides.

Voici une expérience à l'appui de ce qui a été dit plus haut :

On a dissous séparément dans l'éther $0^{gr},964$ d'oxalate neutre de pseudotoluidine, et $0^{gr},349$ de toluidine; en mélangeant les dissolutions, on a vu se former un précipité qui a été recueilli, séché et analysé. On a dosé l'acide oxalique à l'état de carbonate de chaux.

Trouvé.	Calculé.
46,3	46,5

Cette propriété de l'oxalate acide de toluidine a servi de base à une méthode de dosage de la toluidine par pesée et par liqueurs titrées.

Analyse de l'oxalate acide de toluidine :

Le dosage de l'acide oxalique a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Carbonate de chaux obtenu pour 100...	46,5	46,5

III. — PRÉPARATION DE LA PSEUDOTOLUIDINE.

En traitant de l'analyse immédiate de la toluidine liquide (page 200), j'ai décrit un procédé que j'ai employé pour obtenir de la pseudotoluidine pure. Ce procédé n'est

pas avantageux lorsqu'il s'agit d'en préparer des quantités notables. Les procédés suivants sont plus commodes et plus productifs.

1° *Méthode fondée sur la sursaturation.* — J'ai dit, plus haut, qu'il est très-facile d'obtenir des dissolutions sursaturées des chlorhydrates des deux toluidines. Je me suis servi de cette propriété pour séparer les deux isomères.

La matière première à laquelle je donne la préférence est la toluidine commerciale liquide, qui a été exposée au froid et dont on a retiré la toluidine α. Celle-ci s'est séparée à l'état de cristaux; le liquide mère contient encore de 30 à 35 pour 100 de cette toluidine. Pour obtenir une dissolution sursaturée, on sature les alcaloïdes directement par l'acide chlorhydrique aussi concentré que possible; au moment du mélange, le liquide s'échauffe beaucoup; d'épaisses fumées blanches se dégagent; on les laisse se dissiper et l'on continue à ajouter de l'acide jusqu'au moment où les fumées blanches cessent de se produire. Il est bon de faire le mélange dans un ballon; quand la saturation est achevée, on laisse couler quelques gouttes d'eau distillée bouillante le long du col du ballon, afin de dissoudre les parcelles de sel qui auraient pu s'y déposer; on recouvre le ballon d'un verre mouillé et on l'abandonne au refroidissement lent, dans un endroit à l'abri des poussières des sels de toluidine. La dissolution refroidie est à l'état de sursaturation, et l'on peut y provoquer à volonté la cristallisation de l'un ou de l'autre des alcaloïdes, en y projetant un petit cristal de chlorhydrate de l'un d'eux.

Si l'on a opéré sur une toluidine contenant de 40 à 60 pour 100 de l'isomère α, il est bon de commencer par le sel correspondant. Si elle n'en contient que 30 à 40 pour 100, on peut, avec avantage, provoquer la cristallisation du sel β.

La cristallisation demande quelques heures. Quand elle

est achevée, on fait écouler le liquide mère et l'on fait égoutter les cristaux sur un entonnoir communiquant avec une trompe aspirante; de cette manière, la pâte cristalline est essorée par la pression de l'atmosphère et la séparation s'effectue très-vite. Il est nécessaire de laver avec un peu d'eau froide et de faire cristalliser de nouveau.

Le liquide mère n'étant plus sursaturé, il faut le concentrer, ce qui est une opération ennuyeuse. Il bout à une température fort élevée : il en résulte que le chlorhydrate est entraîné par les vapeurs d'eau. De plus, il se colore à l'air. L'ébullition est tumultueuse et accompagnée de soubresauts et de projections.

Je préfère décomposer le sel dissous par la soude caustique, décanter l'alcaloïde et le saturer de nouveau; on opère plus vite et l'on perd moins de matière.

Le procédé que je viens de décrire est assurément fort élégant en théorie, et, dans la pratique, il permet d'opérer la séparation des deux toluidines, à la condition que l'on observe dans les manipulations une très-grande propreté; mais il est désagréable de manier des solutions salines aussi concentrées; je l'ai abandonné pour ce motif et je me sers avec avantage du procédé suivant.

2° *Méthode fondée sur la différence de solubilité des oxalates dans l'eau.* — Le bioxalate de toluidine est fort peu soluble dans l'eau; celle-ci n'en dissout que 8 millièmes. Cette solubilité est encore moindre dans l'eau saturée de bioxalate de pseudotoluidine.

D'après cela, j'opère de la façon suivante. L'alcaloïde étant saturé par l'acide oxalique de façon à maintenir ce dernier en excès, on dissout le sel dans une forte quantité d'eau et on laisse refroidir : il se dépose un mélange de deux oxalates, et l'eau mère tient en dissolution l'oxalate de pseudotoluidine à peu près pur. On distille cette solution dans un alambic avec de la soude caustique.

Ce procédé est très-avantageux; il permet d'obtenir de

la pseudotoluidine, tant que celle-ci est en excès par rapport à la toluidine; mais une séparation totale n'est pas possible : la toluidine obtenue n'est pas exempte de pseudotoluidine.

3° *Méthode fondée sur la saturation fractionnée.* — Quand on sature un mélange de deux toluidines par une quantité insuffisante d'acide, celui-ci se combine de préférence avec la toluidine; si l'on fait bouillir alors la dissolution étendue, la pseudotoluidine se volatilise avec vapeurs d'eau et peut être condensée.

La toluidine déplace donc son isomère de ses combinaisons.

Ce fait a déjà été démontré pour la dissolution éthérée; ici la séparation est complète à cause de l'insolubilité du bioxalate de toluidine. En solution aqueuse, le phénomène principal reste le même, mais comme les sels des deux toluidines sont solubles et que les deux toluidines sont volatiles, la séparation ne saurait être totale.

J'ai employé la méthode de la saturation partielle, dans une circonstance où j'ai eu l'occasion d'opérer sur une cinquantaine de kilogrammes de toluidine liquide de M. Coupier.

Dans les premières expériences, je me suis servi d'acide oxalique, mais je n'ai pas tardé à le remplacer avec avantage par l'acide sulfurique.

Pour me permettre de juger la valeur de cette méthode, je citerai en détail l'exemple d'une opération.

Dans un alambic de cuivre, on a versé :

Eau.....	20 lit.
Toluidine liquide contenant 39,2 pour 100 de toluidine α.....	$7^{k},500$
Acide sulfurique.....	$2^{k},500$

La distillation a été continuée pendant 6 heures; l'eau

qui a passé avec l'alcaloïde a été de nouveau versée dans l'alambic; elle a servi indéfiniment. On a obtenu :

Toluidine liquide contenant 14,5 pour 100 de toluidine.....	2^k,500

La partie restée dans la chaudière a été saturée par la soude caustique; on a distillé; il a passé 5 kil. d'alcaloïdes, lesquels, exposés au froid, se sont solidifiés en partie. Par expression, on a obtenu :

	k
Toluidine cristallisée à peu près pure.....	1,370
Liquide mère contenant encore 33 pour 100 de toluidine α.....	3,618
La perte a été de.....	0,012
Total.....	7,500

En résumé, dans cette première distillation, on a employé :

	Toluidine.	Pseudotoluidine.
	k	k
7^k,500 toluidine liquide contenant...	2,940	4,560

et l'on a obtenu :

1°	2,500 alcaloïdes	à	14,5	p. 100 tol. α.	0,367	2,133
2°	3,618	»	33	»	1,202	2,416
3°	1,370	»	100	»	1,370	»
	7,488				2,939	4,549

On voit que la première distillation a permis de séparer du mélange 1^k,370 de toluidine α, soit les 47 pour 100 de la quantité contenue dans la matière première.

Si la méthode de la saturation fractionnée peut servir à séparer la toluidine α, elle permet, d'un autre côté, d'obtenir la pseudotoluidine à peu près pure. Pour cela, j'ai profité d'une disposition spéciale de mon appareil distillatoire. Celui-ci est muni d'un bain-marie ajusté dans l'alam-

bic; la vapeur qui se dégage de ce dernier peut être dirigée par un tube *ad hoc* dans le fond du bain-marie; le chapiteau s'ajuste sur ce dernier, de sorte que les vapeurs qui entrent dans le condenseur ont été toutes formées dans l'alambic et ont traversé le bain-marie.

J'ai placé dans l'alambic :

	k
Toluidine renfermant 33 pour 100 de toluidine α.	2,250
Acide sulfurique	0,750
Eau	15 lit.

Dans le bain-marie :

	k
Toluidine renfermant 14,5 p. 100 de toluidine α.	2,500
Acide sulfurique	0,500
Eau	10 lit.

La distillation a donné :

Alcaloïde contenant 2,75 pour 100 de toluidine α.	2^k,363

C'est de la pseudotoluidine à peu près pure.

Il est resté dans l'alambic et dans le bain-marie 2^k,387 d'alcaloïdes formés de :

	k
Toluidine α	1,047
Pseudotoluidine β	1,346

Si l'on avait traité ce mélange par la soude, on eût obtenu un alcaloïde à peine cristallisable. On a donc versé dans l'alambic le restant de l'alcaloïde renfermant 33 pour 100 de toluidine α de la précédente opération, c'est-à-dire 1^k,368, et l'on a continué la distillation. Cet alcaloïde, agissant sur les sulfates de l'alambic d'abord, sur ceux du bain-marie ensuite, s'est dépouillé en partie de la toluidine cristallisable qui y était contenue. On a obtenu à la distillation :

Toluidine liquide contenant 15 pour 100 de toluidine α	1^k,752

Pour achever l'expérience, j'ai décomposé par la soude ce qui restait dans l'alambic; il a passé à la distillation 2 kil. d'alcaloïdes, qui, abandonnés au refroidissement dans un mélange de glace et de sel, ont laissé déposer :

	k
Toluidine cristallisée.....	0,800
Liquide mère contenant 35,7 pour 100 de toluidine α.....	1,200

En résumé, cette série de distillations a donné comme résultat final :

		k	k
Toluidine cristallisée :	1re opération...	1,370	2,170
»	2e »	0,800	
Pseudotoluidine à 2,75 pour 100 α.....			2,363
Toluidine liquide à 15 »			1,752
» à 35,7 »			1,200
	Total		7,485
	Perte		0,015
Quantité mise en expérience			7,500

Cette expérience montre que, dans un appareil où la dissolution des sulfates marcherait en sens inverse des vapeurs d'alcaloïdes, on obtiendrait d'une manière continue de la pseudotoluidine à peu près pure par la condensation des vapeurs, et de la toluidine cristallisable, en décomposant par la soude la dissolution des sulfates qui aurait traversé l'appareil entier.

IV. — ÉTUDE COMPARATIVE DES RÉACTIONS QUI CARACTÉRISENT L'ANILINE ET LES DEUX TOLUIDINES.

Depuis que l'aniline est un produit commercial, on a signalé un grand nombre de réactions fort sensibles, que l'on a considérées comme caractéristiques de cet alcaloïde. Mais, d'un côté, l'aniline la plus pure du commerce est un mélange; d'un autre côté, la pseudotoluidine a été con-

fondue longtemps avec l'aniline, de sorte que l'on demeure dans l'incertitude concernant les réactions que l'on doit envisager comme caractéristiques de l'aniline. J'ai repris l'étude de toutes ces réactions et, en les vérifiant avec des alcaloïdes purs, j'ai pu constater qu'il n'y en a qu'une seule qui caractérise l'aniline, c'est celle qui a été découverte par Runge; j'en ai trouvé d'autres qui caractérisent la toluidine et son isomère. C'est le résultat de cette étude que je vais exposer. Je décrirai en même temps une marche d'analyse qualitative, applicable au mélange contenant les trois alcaloïdes.

Réactions de l'aniline, de la toluidine et de la pseudotoluidine prises séparément.

Les alcaloïdes dont il s'agit sont généralement caractérisés par les colorations produites par l'action de réactifs oxydants.

Ce n'est pas dans l'eau pure que ces réactions atteignent le maximum de sensibilité; les corps qui résultent de l'action des oxydants sur les alcaloïdes sont généralement eux-mêmes des alcaloïdes, lesquels, à l'état libre, sont tantôt incolores (rosaniline), tantôt colorés (mauvéine). Ces bases sont polyacides et la coloration des sels varie avec les quantités d'acide combiné. Les sels polyacides sont décomposés par l'eau, et ne peuvent se maintenir inaltérés que dans un milieu convenablement acide. On sait que le violet Perkins, par exemple, traité par un acide, passe d'abord au bleu; une plus forte addition d'acide le fait passer au vert, puis au jaune. On peut considérer ces colorations comme correspondant aux divers sels polyacides de la mauvéine. Dans la pratique, il faudra chercher à produire le sel dont la coloration est la plus intense.

Si c'est un sel polyacide qu'il s'agit de former, j'emploie comme dissolvant l'acide sulfurique bi ou trihydraté.

Si c'est un sel monoacide qui donne la coloration la plus intense, j'emploie l'eau et l'éther simultanément.

Quant aux réactifs oxydants proposés, j'ai reconnu qu'au point de vue du résultat on peut les rapporter à deux types : ceux qui agissent comme le chlore et l'oxygène actif, d'un côté; de l'autre, l'acide nitrique et les mélanges qui lui donnent naissance. Dans la première catégorie, il faut ranger : les chromates, permanganates, chlorates, hypochlorites, le chlore, les bioxydes de manganèse et de plomb, l'oxygène qui se dégage au pôle positif d'une pile, et, avec certaines réserves, un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique. Tous ces corps, employés dans coloraditions où ils peuvent agir, produisent les mêmes des contions.

1° *Réactions fondées sur l'emploi de l'acide sulfurique.* — Si l'on dépose sur une plaque de porcelaine un sel d'aniline avec de l'acide sulfurique concentré, et qu'on introduit dans ce mélange un cristal d'un chromate, on voit apparaître, au bout de quelques minutes, une belle couleur bleue, qui disparaît bientôt après. (Beissenhirtz, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXXVII, p. 376.) Le caractère fugace de cette coloration, qui est très-belle et fort sensible, ne tient pas, ainsi qu'on pourrait le croire, à l'instabilité de la matière colorante qui se forme, mais simplement à la variation que subit la concentration de l'acide sulfurique à l'air. Beissenhirtz a remarqué que la coloration du sel n'apparaît pas de suite; cela tient à ce que l'acide est encore trop concentré; quoique la matière colorable soit déjà formée, la couleur jaune qu'elle communique à l'acide SO^4H^2 n'est pas visible en présence de l'acide chromique; mais, à mesure que l'acide attire l'humidité de l'air, il se forme l'acide bihydraté, et l'acide trihydraté, pour lesquels la coloration bleue est à son maximum; finalement, quand l'acide est plus étendu, la coloration s'affaiblit et disparaît; la matière colorante n'a pas disparu, seulement la couleur violette qui correspond à cet état de dilution de l'acide est trop peu intense pour être remarquée.

On peut faire l'expérience suivante, qui est très-concluante. On dissout l'aniline sèche dans l'acide sulfurique d'une densité de 1,84, et l'on ajoute un peu d'acide chromique dissous dans le même acide; le liquide ne se colore pas; si alors on ajoute de l'eau goutte à goutte et lentement, on verra la coloration bleue se développer et arriver à son maximum, quand le volume d'eau ajoutée est la moitié du volume de l'acide sulfurique. Cette coloration se maintient indéfiniment, si l'on empêche la dissolution d'attirer l'humidité de l'air; mais si l'on continue à ajouter de l'eau, la coloration s'affaiblit; elle disparaît au moment où le volume de l'eau ajoutée est 2,5 fois celui de l'acide sulfurique. Cet essai montre que la concentration la plus avantageuse est celle qui correspond à l'acide sulfurique SO^4H^2, H^2O.

Je prépare ce mélange à l'avance, et il me sert de dissolvant, non-seulement pour les alcaloïdes, mais aussi, au besoin, pour les réactifs.

Je viens de dire comment se comporte l'*aniline pure* en présence de l'acide sulfurique pur bihydraté et de l'acide chromique. Tous les oxydants du premier type produisent la même coloration.

L'acide nitrique, dans les mêmes conditions, ne produit qu'une coloration jaune ou brune. Mais si, au lieu d'aniline pure, on avait dissous dans l'acide sulfurique du chlorhydrate d'aniline, ou si l'acide nitrique employé avait contenu seulement des traces de chlorure, on remarquerait un phénomène différent.

Dans ce cas particulier, la coloration jaune observée primitivement passerait peu à peu au vert puis au bleu intense, exactement comme si l'on avait employé un corps oxydant du premier type.

C'est qu'en effet un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique dégage du chlore, circonstance qu'il ne faut pas oublier, et quelque faibles que soient les traces de

chlore, elles finiront toujours par produire la coloration bleue, parce qu'en présence des acides sulfurique et nitrique le chlore se trouve indéfiniment régénéré. On voit que cette réaction est fort sensible, mais elle est d'autant plus lente à se produire que la quantité des chlorures en présence est plus faible.

Il importe donc d'employer des réactifs d'une pureté éprouvée.

La *pseudotoluidine* donne, avec les oxydants du premier type, une coloration bleue, que l'on peut toutefois distinguer de celle de l'aniline. Si l'on étend d'eau la solution sulfurique colorée, la coloration passe au violet rouge et se maintient, tandis que dans le cas d'aniline il y a décoloration.

Avec l'*acide nitrique*, la pseudotoluidine se colore en orange, qui peut passer au brun, si la solution est très-concentrée; l'addition d'eau rétablit la coloration jaune.

La *toluidine* donne, dans toutes ces circonstances, des réactions inverses de celles de l'aniline et de la pseudotoluidine.

Ainsi, avec les oxydants du premier type, on n'obtient qu'une coloration jaune (l'aniline et la pseudotoluidine donnent du bleu).

Avec l'acide nitrique, la toluidine produit une réaction colorée fort belle, la seule caractéristique.

On dissout la toluidine dans l'acide sulfurique bihydraté, on verse quelques centimètres cubes de cette dissolution dans un tube bien sec; on introduit rapidement une goutte d'acide nitrique pur, suspendu à une baguette de verre, dans le sein du liquide et l'on agite. On voit alors, dans l'espace d'une seconde, le liquide se remplir de veines bleues très-belles, qui augmentent d'intensité de manière à colorer toute la masse en bleu foncé; au bout d'une minute, la couleur passe au violet, puis au rouge, et enfin, après quelques heures, au brun. Cette réaction permet de

découvrir des traces de toluidine, à la condition que celle-ci soit pure; dirai plus loin comment on peut réaliser cette condition, même quand on ne possède que quelques milligrammes de matière.

La réaction que je viens de décrire réussit en présence des chlorures, c'est-à-dire avec l'eau régale; je rappellerai que l'eau régale colore aussi l'aniline et la pseudotoluidine en bleu; de sorte que ce réactif ne permet pas de distinguer les trois alcaloïdes.

Comme les chlorates et les oxydants du premier type ne donnent avec la solution sulfurique de toluidine qu'une coloration jaune peu intense, on peut se servir de la toluidine pour découvrir les nitrates en présence de ces corps. De toutes les réactions utilisées dans le laboratoire pour découvrir les nitrates, elle est la plus sensible et la plus sûre; elle décèle les nitrates mêlés à des quantités considérables de chlorures; on sait que, dans ce cas, la réaction si nette du sulfate ferreux perd totalement sa sensibilité. J'ai fait l'expérience suivante :

A 10 gr. de chlorure de sodium sec on a mélang éo^{gr},01 de nitre; on a pris de ce mélange finement pulvérisé o^{gr},01, contenant par conséquent $\frac{1}{100}$ de milligramme de nitrate; en arrosant ce mélange avec la solution sulfurique de toluidine, on observe encore nettement une zone bleue à la surface de contact.

Pour que cette réaction réussisse à coup sûr, il faut que l'acide sulfurique employé contienne SO^4H^2, H^2O aussi exactement que possible; un peu plus d'eau ou un peu plus d'acide, SO^4H^2, rend la réaction indécise. On n'a donc que peu de latitude dans le cas de la toluidine, tandis que pour la pseudotoluidine ou l'aniline on peut prendre l'acide trihydraté $SO^4H^2,3H^2O$, sans que la coloration en soit notablement modifiée.

Si la toluidine contient de l'aniline et de la pseudotoluidine, la réaction de l'acide nitrique ne produit plus qu'une

coloration rouge carminée qui passe au rouge de sang, puis au brun. Cette coloration a été observée par M. Braun; elle a été recommandée par lui comme très-sensible pour découvrir les nitrates. M. Braun opère avec l'aniline commerciale, et l'on voit que cette réaction n'a lieu que parce que cette dernière contient de la toluidine.

Voici comment M. Braun recommande d'opérer (Fresenius, *Zeitschrift für analyt. Chemie*, 1867, p. 72).

On mélange 1^{cc} d'acide sulfurique pur avec $\frac{1}{2}^{cc}$ d'une solution de sulfate d'aniline; on touche le mélange avec une baguette mouillée par le liquide contenant le nitrate; il se développe aussitôt des veines cramoisies, et le liquide se colore peu à peu en rouge brun. Mes observations concordent parfaitement avec celles de M. Braun; on remarquera que ce chimiste emploie en définitive de l'acide sulfurique bihydraté comme dissolvant.

En considérant dans leur ensemble les réactions obtenues avec la solution sulfurique, on trouve parmi elles :

1° Une réaction caractéristique de la toluidine, à l'aide de l'acide nitrique;

2° Une réaction caractéristique des nitrates, en présence d'autres oxydants et de chlorures; elle est l'inverse de la précédente;

3° Une réaction fort sensible des chlorures en présence de nitrates, à l'aide de l'aniline et de la pseudotoluidine.

Un fait frappant à faire observer, mais dont la signification m'échappe, c'est qu'avec les mêmes réactifs les deux toluidines donnent des réactions inverses et des colorations complémentaires. Pour ces réactions, l'aniline se rapproche de la pseudotoluidine.

2° *Réactions fondées sur l'emploi simultané de l'eau et de l'éther comme dissolvants.* — La solution des hypochlorites alcalins se colore par l'aniline en bleu violacé; cette couleur est très-fugace, et passe rapidement au rouge sale, surtout au contact des acides. (Gerhardt, *Chimie organi-*

que, t. III, p. 82). Cette réaction a été découverte par Runge. Le caractère fugace de la coloration bleue que donne l'aniline en présence des hypochlorites ne tient pas à l'instabilité de la matière bleue; cette dernière est simplement masquée par la formation de matières brunes insolubles dans l'eau, qui se forment ultérieurement par l'action du chlorure de chaux sur l'aniline. On peut se convaincre de ce fait en agitant le liquide, qui a déjà pris la couleur brun sale, avec un peu d'éther; ce dissolvant se charge de matières brunes qu'il enlève à l'eau, et y laisse la plus grande partie de la matière bleue, dont la coloration réapparaît dans toute sa pureté.

Pour caractériser l'aniline, j'opère, d'après cela, de la manière suivante : dans un tube, contenant volumes égaux d'eau et d'éther, j'introduis une trace d'aniline, puis, après avoir bien agité, quelques gouttes d'une dissolution de chlorure de chaux, après quoi j'agite de nouveau fortement; quand l'éther s'est séparé de l'eau, on remarque qu'il est coloré en brun rouge, et l'eau en un bleu très-pur.

Cette coloration se maintient quelques heures, même plusieurs jours, si l'on a soin d'empêcher l'évaporation de l'éther, et d'agiter de temps en temps les liquides, pour bien les mélanger. Ainsi l'addition d'éther a pour effet de rendre stable la coloration découverte par Runge, qui était considérée par les chimistes comme le type de l'instabilité. On remarque en outre que la réaction, ainsi modifiée, est bien plus sensible.

Cette légère modification au procédé de Runge a eu pour mes recherches les résultats les plus heureux; du moment où j'ai fait cette observation (1), j'ai pu acquérir la certitude que la toluidine liquide de Coupier ne devait pas sa liquidité à la présence de l'aniline, ainsi qu'on l'avait souvent répété à cette époque.

(1) Fresenius, *Zeitschr. für analyt. Chem.* (8 août 1867), p. 359.

Si l'on soumet la *pseudotoluidine* au même traitement, on remarque que l'eau se colore en jaune, puis en brun. Si alors on décante la couche éthérée et qu'on l'agite avec de l'eau acidulée par de l'acide sulfurique, on voit cette dernière prendre une teinte rouge violacé magnifique, comparable, comme richesse et comme intensité, à celle d'une dissolution d'un permanganate; cette coloration est très-stable. L'aniline dans les mêmes conditions ne produit point de coloration, mais simplement un léger précipité noir verdâtre.

La *toluidine*, traitée par l'eau, l'éther, le chlorure de chaux, ne donne lieu à aucun phénomène visible.

En résumé, l'action du chlorure de chaux sur les *alcalis libres* en présence de l'eau et de l'éther fournit deux réactions caractéristiques, l'une pour l'aniline, l'autre pour la pseudotoluidine, toutes deux très-belles et très-sensibles.

Analyses de mélanges dans lesquels les alcaloïdes se trouvent deux à deux.

Aniline et pseudotoluidine. — Il est difficile de découvrir des traces d'aniline dans la pseudotoluidine; les réactions dans la solution sulfurique étant les mêmes, il faut avoir recours au chlorure de chaux en présence de l'eau et de l'éther.

L'aniline colorant l'eau en bleu, la pseudotoluidine la colorant en jaune, dans le cas d'un mélange des deux alcaloïdes, l'eau prend une couleur vert sale; mais s'il n'y a que peu d'aniline, l'intensité de la coloration jaune, due à la pseudotoluidine, masque la couleur bleue que l'aniline pourrait produire. Il faut dans ce cas avoir recours à une méthode de séparation, qui est basée sur la différence de solubilité des oxalates acides dans l'éther privé d'alcool.

On dissout $0^{gr},2$ de l'alcaloïde à essayer dans 80 gr. d'éther pur, et l'on ajoute à cette dissolution une solution

titrée d'acide oxalique dans l'éther, en quantité telle que les alcaloïdes soient tranformés en oxalates acides.

L'oxalate d'aniline, étant le moins soluble, se dépose sous forme de petits cristaux sur les parois du vase. Ce dépôt s'effectue lentement. Pour constater que les cristaux sont bien un sel d'aniline, on les dissout dans une goutte d'eau qu'on additionne d'un peu de soude caustique, et l'on agite avec de l'éther pour enlever l'aniline; à l'aide d'une pipette on décante l'éther, et l'on y recherche l'aniline par le procédé décrit plus haut.

Rien n'est plus facile que de découvrir des traces de pseudotoluidine dans l'aniline. On traite le mélange des alcaloïdes par l'eau, l'éther et le chlorure de chaux, et l'on recherche la pseudotoluidine dans la couche éthérée. Il arrive parfois qu'en agitant l'éther avec l'eau acidulée on observe, au lieu de la coloration rouge que j'ai décrite plus haut, un bleu terne. Cette coloration est due au précipité noir verdâtre que forme l'aniline, qui, restant en suspension, grâce à sa ténuité dans le liquide violet, compense les rayons rouges et ne laisse passer que la lumière bleue; il suffit, dans ce cas, d'abandonner le liquide au repos; la matière insoluble se dépose, et la coloration caractéristique apparaît dans toute sa beauté.

Si l'on avait à rechercher des millièmes de pseudotoluidine, il serait avantageux d'éliminer la plus grande partie de l'aniline sous forme d'oxalate; en concentrant ainsi la matière première, on arrive à donner à ce procédé une très-grande sensibilité. C'est ainsi que j'ai dû opérer pour découvrir la pseudotoluidine parmi les produits de la réduction des acides anthranilique et amidodracylique, et dans l'aniline obtenue par la distillation sèche de l'indigo.

Pour reconnaître rapidement la présence simultanée de l'aniline et de la pseudotoluidine, on peut agiter le mélange d'alcaloïdes avec un peu d'eau; celle-ci les dissout dans le rapport de 3 pour 100 d'aniline pour 1 pour 100 de pseu-

dotoluidine; ce rapport permet de les reconnaître facilement, l'un à côté de l'autre, à l'aide du chlorure de chaux. — Je me suis fréquemment servi de cette méthode dans ces derniers temps, et je puis la recommander comme expéditive : elle constitue une expérience de cours intéressante.

Un moyen d'une sensibilité extrême consiste à imprégner une étoffe de coton d'une solution faible des chlorhydrates du mélange d'alcaloïdes, et de la suspendre à l'air, à la température moyenne de 20° C. Au bout de quelques heures, l'étoffe se colore en rose par suite de la formation de pseudorosaniline.

Aniline et toluidine. — Pour découvrir des traces d'aniline dans la toluidine, on dissout l'alcaloïde à essayer dans l'éther, auquel on ajoute son volume d'eau; on agite et l'on y verse, goutte à goutte, une dissolution de chlorure de chaux contenue dans une burette. Chaque goutte de réactif produit dans la couche aqueuse un trouble brun, qui se dissout par l'agitation dans l'éther, de telle manière que la matière bleue, qui se forme en même temps, s'accumule dans l'eau et finit par lui communiquer une coloration visible. Moins il y a d'aniline, plus il faut ajouter de chlorure de chaux pour faire apparaître la coloration.

Pour donner une idée de la sensibilité de cette réaction, je citerai l'expérience suivante :

On a dissous 1 gr. de toluidine pure cristallisée dans 10^{cc} d'éther contenant 1 milligr. d'aniline, on a ajouté 15^{cc} d'eau et 5^{cc} d'une dissolution de chlorure de chaux d'une densité de 1,055. On a obtenu ainsi une couche aqueuse du volume de 20^{cc}, colorée en bleu intense; l'intensité de la coloration, vue sur une épaisseur de 22 millim., correspondait au ton n° 9 de la gamme bleue par des cercles chromatiques de M. Chevreul.

Il n'est pas aussi facile de découvrir des traces de toluidine dans l'aniline.

Une solution sulfurique du mélange des deux alcaloïdes

se colore en rouge cramoisi par l'action de l'acide nitrique. Cette coloration est d'autant moins bleue et d'autant plus pâle que la proportion d'aniline est plus forte; dans un mélange ne contenant plus que 10 p. 100 de toluidine, la coloration est presque insensible.

Pour découvrir la toluidine dans ces conditions, il faut avoir recours à la précipitation fractionnée. A cet effet, on introduit dans un tube à essai : éther, 10 gr., aniline à essayer $0^{cc},1$, solution titrée d'acide oxalique dans l'éther, $0^{cc},7$ correspondant à $0^{gr},0035$ de toluidine. Il se formera un précipité d'oxalate d'aniline contenant la toluidine, s'il y en a. On laisse déposer et on lave le dépôt par décantation avec de l'éther; finalement, on ajoute au dépôt en suspension dans l'éther une goutte de soude caustique, on bouche le tube à essai et l'on agite fortement; puis on sépare l'éther par décantation, on l'évapore à l'air dans une petite capsule; généralement, la goutte d'alcaloïde qui reste cristallise; on y constate la présence de la toluidine par l'acide sulfurique et l'acide nitrique. Si l'aniline essayée contient 1 p. 100 de toluidine, cette réaction est encore nette; pour des quantités plus petites, elle est incertaine.

Toluidine et pseudotoluidine. — Un mélange de ces deux corps, en dissolution sulfurique, se colore par l'acide nitrique en un rouge d'autant plus violacé que la toluidine est plus prédominante, et d'autant plus jaune que la pseudotoluidine y est plus abondante.

La coloration cesse de déceler la présence de la toluidine dans un mélange qui en contient encore 15 p. 100.

Dans ce cas, le seul moyen de découvrir cet alcaloïde, c'est d'employer la méthode quantitative, que je décrirai plus loin et qui est fondée sur la différence de solubilité des oxalates dans l'éther; on peut par ce procédé découvrir $\frac{1}{2}$ p. 100 de toluidine.

La pseudotoluidine se découvre aisément dans la toluidine à l'aide du chlorure de chaux; la réaction est si sen-

sible, qu'il est difficile de se procurer une toluidine qui ne donne absolument aucune coloration. Pour cette raison, il est inutile d'avoir recours à la méthode par précipitation, comme dans le cas inverse.

En résumé, en ce qui concerne les réactions observées sur les mélanges contenant deux alcaloïdes, je conclus :

1° Qu'il est très-difficile de découvrir des quantités plus petites *qu'un millième* d'aniline dans la toluidine et que, pour découvrir l'aniline dans la pseudotoluidine, il faut opérer une séparation préalable;

2° Qu'il est très-facile de découvrir des quantités de pseudotoluidine *plus petites qu'un millième* dans la toluidine et dans l'aniline;

3° Qu'il est possible de découvrir des quantités *plus petites qu'un centième de toluidine* dans la pseudotoluidine et dans l'aniline; dans les deux cas, il faut avoir recours à une séparation préalable.

Analyse qualitative d'un mélange des trois alcaloïdes.

J'ai eu fréquemment à analyser des mélanges d'aniline avec les deux toluidines, à l'occasion de mes recherches sur les produits de réduction des fuchsines, de ses dérivés colorés, et des acides amidobenzoïques isomères. Voici la marche générale que j'ai fini par adopter.

L'alcaloïde est dissous dans 400 fois son poids d'éther privé d'alcool, puis saturé par une quantité d'acide oxalique suffisante pour transformer le tout en sels acides. — J'ai employé dans ce but une solution titrée d'acide oxalique dans l'éther. Le mélange est abandonné à lui-même du jour au lendemain. Si l'aniline et la toluidine forment plus de 10 p. 100 du mélange, il se produit de suite un précipité cristallisé d'oxalates, mais des quantités moindres mettent quelques heures à se déposer.

Le lendemain, on recueille le précipité sur un petit fil-

tre de papier et on le lave avec un peu d'éther. Quand le filtre est sec, le précipité formé par des cristaux feutrés se détache totalement sous forme de lames d'une blancheur éclatante et d'un bel éclat nacré. Cette matière contient l'aniline et la toluidine. Si le mélange d'alcaloïdes avait contenu moins de 10 pour 100 d'aniline et de toluidine, on aurait obtenu, au lieu d'un précipité, un simple dépôt de cristaux adhérent aux parois du verre.

Dans ce cas, la filtration est inutile; on décante simplement et on lave par décantation.

La séparation une fois effectuée, on examine à part la dissolution et le précipité.

Examen de la dissolution. — Elle doit contenir toute la pseudotoluidine. Pour caractériser cet alcaloïde, on chasse par distillation les trois quarts de l'éther, puis on agite le liquide restant avec un petit fragment de potasse caustique pour saturer l'acide oxalique; on décante la couche éthérée et l'on y recherche la pseudotoluidine par le chlorure de chaux et l'eau acidulée.

Examen du précipité. — Je traiterai le cas le plus délicat, celui où, au lieu d'un précipité abondant, on n'aurait eu qu'un dépôt cristallisé adhérent au verre.

Le vase contenant le dépôt est muni d'un bouchon; on y verse quelques gouttes d'acide sulfurique bihydraté, que l'on a soin d'essayer préalablement avec un peu de toluidine, afin de s'assurer que sa concentration est convenable. Quand la solution des cristaux est faite (on peut chauffer au besoin), on divise l'acide en deux parts, et pendant cette manipulation, on évitera de laisser cette solution exposée à l'humidité de l'air; dans l'une, on jettera une petite parcelle de chlorate ou de bichromate de potasse, ainsi qu'une trace imperceptible de sel ammoniac ou d'un autre chlorure; s'il se manifeste une coloration bleue qui se maintient, on conclut à la présence de l'*aniline*.

Dans la deuxième portion on introduit, à l'aide d'une

baguette, une goutte d'acide nitrique pur et l'on observe attentivement ce qui va se passer :

Le liquide se remplit de veines bleues ; il se colore en bleu pur dans toute la masse : cette réaction est due à la *toluidine à peu près pure.*

Il se colore en violet, qui passe rapidement au cramoisi : cette fois c'est de la *toluidine mélangée* au moins de 35 pour 100 *d'aniline.*

Il se colore en cramoisi fugace : il renferme donc au moins 80 pour 100 d'aniline.

Il se colore en brun, ayant une tendance à passer au cramoisi : cette réaction indécise indique la présence de 85 à 90 pour 100 environ d'aniline.

Coloration nulle, jaune, brune ayant une tendance à passer au jaune : c'est de l'aniline pure ou de la toluidine, contenant 90 pour 100 d'aniline.

Dans les diverses recherches que j'ai faites sur les produits de la réduction des matières colorantes dites *d'aniline*, j'ai toujours eu à constater des proportions d'au moins 50 pour 100 de toluidine, de sorte que la réaction de l'acide nitrique m'a suffi.

S'il fallait cependant analyser un mélange d'oxalates d'aniline et de toluidine contenant 10 pour 100 seulement de ce dernier alcaloïde, on y arriverait en traitant ce mélange par l'éther à plusieurs reprises ; le sel d'aniline étant le plus soluble, on finirait par avoir un résidu plus riche en toluidine, et auquel la réaction de l'acide nitrique serait applicable.

En résumé, dans un mélange contenant les trois alcaloïdes, il est facile de déceler :

1° Traces de pseudotoluidine ;

2° Traces d'aniline ;

3° Il est plus difficile de déceler la toluidine, dans le cas où le mélange contiendrait l'aniline en proportions dominantes.

Action des oxydants divers, employés par l'industrie, sur l'aniline, la pseudotoluidine et la toluidine.

Aux détails qui précèdent je veux encore ajouter les résultats de quelques essais que j'ai faits en soumettant séparément chaque alcaloïde aux méthodes employées par l'industrie pour préparer les matières colorantes dites *d'aniline*.

Action du bichromate de potasse. — Une solution froide d'un sel de l'alcaloïde (chlorhydrate) a été additionnée d'une solution saturée à froid de bichromate de potasse en excès; on a abandonné pendant 24 heures; il s'est formé un précipité abondant auquel on a ajouté de la soude caustique; il a été recueilli et lavé à froid avec de l'eau pour enlever l'excès de chromate et les sels alcalins. Le précipité a été examiné; voici ce qui a été observé :

1° L'aniline a donné un précipité noir verdâtre devenant noir bleu par l'addition de la soude caustique. Ce précipité, traité par l'éther, cède à ce dissolvant une matière résineuse jaune ou brune, mêlée de traces d'une matière violette; le résidu abandonne à l'eau bouillante acidulée une matière violette peu abondante (violet Perkins?). La majeure partie est un corps azoté qui forme une poudre noir bleu passant au noir verdâtre par l'action d'un acide, insoluble dans les dissolvants neutres et contenant beaucoup d'oxyde de chrome.

2° La pseudotoluidine a donné un précipité noir verdâtre, passant au noir violacé par l'addition de soude caustique, et communiquant à l'éther une belle coloration violette très-intense. Une goutte de la dissolution éthérée, évaporée sur une feuille de papier, laisse une tache violette qu'un acide fait virer en bleu ou en vert, selon sa concentration. Cette dissolution éthérée, agitée avec l'acide acétique étendu, donne un précipité bien pur qui vire au vert par l'addition d'un acide plus énergique; en étendant

l'eau, le bleu reparaît. Le précipité bleu est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans l'alcool; il se comporte comme le sel d'une base violette, soluble dans l'éther.

Ce qui ne se dissout pas dans l'éther est une poudre noire, passant au noir verdâtre par l'action d'un acide : c'est une matière azotée mélangée à de l'oxyde de chrome.

3° La toluidine donne un précipité marron; l'addition de soude ne change pas la coloration; l'éther se colore au contact du précipité en beau jaune foncé. L'eau acidulée lui enlève une matière rouge jaunâtre. Le précipité marron, épuisé à l'éther, contient aussi de l'azote au nombre de ses éléments; il est mélangé d'oxyde de chrome.

Action du chlorate de cuivre (1). — On sait que le chlorhydrate d'aniline, traité par le chlorate de cuivre à une température comprise entre 15° et 30° C., transforme l'aniline en une matière noire extrêmement stable qui, formée sur étoffe, constitue ce qu'on a appelé le *noir d'aniline*. Ce noir est à la fois le plus intense et le plus solide connu. Comme l'action du chlorate de cuivre sur le sel d'aniline est extrêmement énergique, on emploie dans la pratique un mélange capable de produire ce sel sur étoffe par une série de doubles décompositions. De cette manière l'action chimique est ralentie.

J'ai soumis à ce traitement, séparément, l'aniline, la pseudotoluidine, la toluidine.

Le chlorhydrate de chacun de ces alcaloïdes a été mélangé avec une dissolution de chlorate d'ammoniaque contenant quelques millièmes d'un sel de cuivre; ce mélange a été épaissi avec de l'amidon grillé et de la gomme adragante, de manière à être amené au même volume pour des quantités équivalentes d'alcaloïde, et a été imprimé au rouleau sur du calicot.

---

(1) Voir *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, t. XXXV, p. 436 et 481.

Les échantillons ont été exposés pendant 48 heures dans un étendage pour noir d'aniline. Au bout de ce temps, ils avaient l'aspect suivant :

Aniline : Vert franc très-foncé.
Pseudotoluidine : Vert bleu très-foncé.
Toluidine : Brun marron très-vif.

On les a dégorgés dans une dissolution faible et bouillante de carbonate de soude; après lavage et séchage, les nuances avaient subi les modifications suivantes :

Aniline : Noir bleuâtre très-foncé.
Pseudotoluidine : Noir violacé très-foncé.
Toluidine : Brun sans éclat.

Ces essais sur étoffe ont donné, en général, les mêmes résultats que ceux tentés avec le bichromate de potasse, ainsi que l'on peut s'en assurer par la comparaison; la couleur de l'étoffe est celle du précipité après son traitement par la soude caustique ([1]).

APPENDICE. — RÉACTIONS COLORÉES DE LA XYLIDINE COMMERCIALE.

J'ajouterai à ce qui précède quelques observations sur les réactions colorées que présente dans les mêmes conditions la *xylidine*.

Ces réactions se rapportent à un alcaloïde que je dois à M. Coupier et qui a été préparé avec du xylène obtenu par condensation fractionnée. Comme le xylène est lui-même un mélange de deux ou plusieurs isomères, on doit admettre que cette xylidine est elle-même un mélange. J'ai remarqué, en effet, qu'en transformant la xylidine en chlorhydrate, il s'est déposé deux espèces de cristaux qu'il a été facile de trier. Les uns sont des prismes obliques dis-

([1]) *L'action de l'acide arsénique, du nitrate mercurique, etc., sur les trois alcaloïdes*, sera étudié dans un autre Mémoire.

symétriques formés par la combinaison de deux prismes du même système; les autres sont des prismes droits à base rectangulaire terminés par des pyramides.

Les alcaloïdes séparés de ces deux sels distillent entre 210° à 214° C, et ils présentent tous les mêmes réactions, qui sont les suivantes :

En solution sulfurique, avec l'acide nitrique : coloration bleue, qui passe au violet, au rouge, à l'orange;

En solution aqueuse, l'éther, le chlorure de chaux ne donnent aucune coloration.

Ainsi, en ce qui concerne les réactions colorées, la xylidine que j'ai eue en main ressemble à la toluidine.

Mais elle en diffère par le caractère suivant :

La solution éthérée ne précipite pas par l'acide oxalique.

J'ai cru devoir mentionner ici ces résultats pour montrer que, si la xylidine avait existé dans les mélanges d'alcaloïdes que j'ai étudiés, sa présence a pu passer inaperçue.

V. — MÉTHODE D'ANALYSE QUANTITATIVE D'UN MÉLANGE DES DEUX TOLUIDINES ISOMÉRIQUES.

La différence de solubilité des oxalates acides des deux toluidines, dans l'éther, donne le moyen d'opérer la séparation quantitative des deux alcaloïdes.

Dans le principe, j'ai considéré l'oxalate de toluidine comme absolument insoluble dans l'éther. J'opérais alors de la manière suivante :

Une quantité pesée d'alcaloïdes était arrosée dans un petit matras taré, avec une dissolution titrée d'acide oxalique en quantité suffisante pour former les bioxalates. Le dissolvant était éliminé par distillation si l'on avait employé l'éther, ou par évaporation dans un courant d'acide carbonique si c'était l'eau qui avait servi. On obtenait ainsi les oxalates sous forme de croûte adhérente au verre, ce qui

permettait le lavage par décantation. Ce lavage s'effectuait avec une quantité d'éther telle qu'elle eût été suffisante pour dissoudre le tout, dans le cas où l'on n'aurait eu qu'un sel de pseudotoluidine. La quantité de dissolvant nécessaire a été employée en plusieurs fois; le contact était maintenu pendant quelques heures. Les dernières portions d'éther décanté étaient distillées afin de constater s'il était nécessaire de continuer les lavages. Dans le cas contraire, le matras était pesé, après avoir été desséché dans un courant d'acide carbonique à 60° C. C'est par cette méthode qu'on a dosé la pseudotoluidine et la toluidine dans les alcaloïdes provenant de la réduction des nitrotoluènes obtenus avec du toluène d'origine diverse. Mais, ayant reconnu plus tard que l'oxalate de toluidine précipité est un peu soluble dans l'éther, j'ai abandonné ce procédé et j'ai fini par le remplacer par une méthode volumétrique à la fois plus expéditive et plus précise. Cette méthode repose sur les observations suivantes :

1° Il faut 6660 p. d'éther à 15° pour dissoudre 1 p. d'oxalate de toluidine;

2° Une solution éthérée d'acide oxalique précipite la toluidine de sa dissolution dans le même milieu;

3° Cette précipitation est totale, même en présence d'un excès de pseudotoluidine. L'acide se porte en premier lieu sur la toluidine, et ce n'est que quand celle-ci est totalement saturée qu'un excès d'acide agit sur la pseudotoluidine; mais l'oxalate de cet alcaloïde reste en dissolution : la fin de l'action devient donc reconnaissable par la cessation du précipité.

Il est indispensable que l'éther employé soit exempt d'alcool; il n'est pas nécessaire qu'il soit sec; la présence de l'alcool augmente la solubilité du sel de toluidine et trouble les résultats.

J'ai été obligé, dans l'origine, de reprendre plusieurs analyses qui avaient été ainsi faussées.

L'éther qui me sert est lavé quatre fois successivement avec son volume d'eau, puis distillé. S'il s'agit d'éther ayant déjà servi à ces analyses, j'emploie pour le laver l'eau acidulée par l'acide sulfurique. L'emploi de l'acide chlorhydrique a été rejeté parce que les chlorhydrates des deux toluidines sont entraînées par les vapeurs d'éther et passent à la distillation.

Avant de se servir du dissolvant, il est nécessaire de le soumettre à une épreuve afin d'acquérir la certitude de sa pureté. J'opère de la manière suivante : je prépare une dissolution de toluidine dans l'éther contenant $0^{gr},005$ par centimètre cube; de même une dissolution contenant une quantité équivalente d'acide oxalique. Dans 12 gr. d'éther à essayer, je verse $0^{cc},2$ de chacune de ces dissolutions titrées; il se forme ainsi $0^{gr},0022$ d'oxalate de toluidine, qui exigent pour leur dissolution 16 gr. d'éther; si celui-ci est d'une pureté suffisante, il devra se déposer, au bout de quelques minutes, de petits cristaux d'oxalate sur les parois du verre.

L'acide oxalique que j'emploie pour préparer ma liqueur titrée est celui qui provient de la décomposition de l'oxalate de méthyle par l'eau; la toluidine est extraite d'oxalates précipités en dissolution éthérée; elle fond à 45°C., ce qui est une preuve de sa pureté.

Pour préparer la liqueur titrée acide, je dissous $1^{gr},062$ d'acide oxalique dans l'éther et j'amène le volume à 250^{cc}. — Cette dissolution se conserve à l'abri de la lumière. — A la température de 11°C., une partie d'acide oxalique se dissout dans 64 p. d'éther pur; on n'a donc pas à craindre que l'acide oxalique se sépare par cristallisation de sa dissolution éthérée.

La valeur de la liqueur titrée doit être vérifiée directement à l'aide de la solution titrée de toluidine.

Dosage de la toluidine.

On dissout l'alcaloïde à essayer dans 400 fois son poids d'éther; j'emploie $0^{gr},2$ de matière pour 80 gr. de dissolvant.

Le mélange est contenu dans un flacon ou un matras que l'on bouche avec un bon bouchon de liége ou de caoutchouc. La dissolution titrée est contenue dans une burette de Gay-Lussac divisée en dixièmes de centimètre cube; l'orifice de la burette est obstrué par un tampon de coton pour entraver l'évaporation de l'éther. La volatilité de ce dernier nécessite les précautions que je viens de recommander; mais elle n'est pas un obstacle, ainsi qu'on pourrait le croire, à l'emploi de cette méthode : un essai se fait assez rapidement pour que la quantité d'éther perdue soit insignifiante. Quand tout est préparé ainsi que je viens de le dire, on verse la dissolution titrée dans la solution des alcaloïdes. L'aspect du précipité qui se produit varie avec la quantité de toluidine. Si la dissolution contient plus de $0^{gr},03$ de cette dernière, le précipité est divisé et presque amorphe; il ressemble au sulfate de baryte. Par l'agitation, il se réunit facilement en flocons et se dépose alors rapidement.

Quand il y a moins de $0^{gr},03$ de toluidine en dissolution, le précipité est chatoyant. S'il n'y en a plus que $0,01$ à $0,005$, l'oxalate qui se dépose est franchement cristallin.

L'aspect du précipité avertit que la fin de la réaction approche; on n'ajoute alors la liqueur titrée que par dixième de centimètre cube. Il est prudent dans ce moment de filtrer le liquide dans un matras à parois bien transparentes; car l'oxalate de toluidine précipité en dernier lieu s'attache de préférence aux parois du verre et les ternit au point de gêner la vue. On s'assure que la précipitation est achevée quand une petite portion de liquide filtrée dans un tube à

essai ne précipite plus par l'acide oxalique; comme le précipité se dépose sur les parois du verre en cristaux visibles, la fin de la réaction se saisit avec une grande précision. Quand on juge l'expérience terminée, il est nécessaire, toutefois, de vérifier : 1° si l'on n'a pas employé un excès d'acide oxalique, ce qu'on reconnaît aisément à l'aide de la solution titrée de toluidine; 2° si le dernier précipité obtenu par la liqueur titrée est bien un sel de toluidine (*voir* réactions de cet alcaloïde); si, par exemple, on avait employé trop peu de dissolvant, il pourrait se précipiter un peu d'oxalate neutre de pseudotoluidine, qui est moins soluble que l'oxalate acide. Il faut aussi s'assurer de l'absence de l'aniline. Quand on a acquis l'habitude de manier ces corps, les dosages se font rapidement et sans accident.

J'ai essayé de doser la toluidine en versant la dissolution de cette dernière dans l'acide oxalique, et j'ai pu m'assurer que cette manière de procéder est praticable; mais je préfère la première méthode.

Avant de donner les résultats de quelques analyses, je dois ajouter une observation. S'il s'agit de doser la toluidine dans un mélange qui n'en contient que 5 p. 100, je préfère opérer de la manière suivante : l'alcaloïde est saturé en solution éthérée par la liqueur titrée d'acide oxalique, de manière à transformer le tout en bioxalate; on l'abandonne dans l'obscurité et dans un endroit frais pendant une demi-journée; l'oxalate de toluidine dont la solubilité est diminuée par la présence de son isomère se dépose sur les parois du verre à l'état cristallisé; on décante l'éther et on lave avec un peu de ce dissolvant, puis, après avoir séché dans un courant d'air, on pèse; cette méthode est plus sûre, quand il s'agit de petites quantités, que la méthode volumétrique.

Preuves analytiques à l'appui de la méthode.

On a mélangé des solutions titrées des deux toluidines prises en proportions diverses :

I. Employé : Pseudotoluidine..... $0^{gr},2$
Toluidine..... 0,075

Il a fallu $15^{cc},1$ de solution oxalique, ce qui correspond à

Toluidine, 0,0755.

II. Pseudotoluidine.... $0^{gr},2$
Toluidine..... 0,0154
Trouvé : $3^{cc},1 = 0,0155$ toluidine.

III. Pseudotoluidine.... $0^{gr},102$
Toluidine..... 0,029
Trouvé $5^{cc},9 = 0,0295$ toluidine.

IV. Pseudotoluidine.... $0^{gr},0143$
Toluidine..... 0,126
Trouvé $25^{cc},3 = 0,1265$ toluidine.

On voit d'après ces exemples que la méthode de dosage qui m'a servi ne le cède pas en précision à la plupart des méthodes volumétriques. Elle m'a permis d'observer le premier exemple de formation simultanée d'isomères en *proportions définies*.

C'est encore à l'aide de cette méthode que M. Nikiforoff et moi nous avons pu constater la formation de la toluidine en partant du bromotoluène liquide, et prouver ainsi que ce dernier est un mélange de deux isomères. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIX, p. 469.)

En terminant, j'ajouterai qu'en présence de l'aniline les résultats sont troublés ; le précipité qui se forme est un mélange d'oxalates d'aniline et de toluidine.

REVUE

DES

TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. BERTIN,

Maître de conférences à l'École Normale.

OPTIQUE

I. — SPECTRES DES GAZ.

1. Sur l'invariabilité des spectres des gaz simples; par M. Angström (1).

On sait que Plücker avait reconnu dans les gaz deux ordres de spectres : le spectre cannelé (1er ordre) et le spectre rayé (2e ordre); on peut prendre comme type du premier le spectre ordinaire de l'azote et comme type du second le spectre bien connu de l'hydrogène. Plücker admettait qu'un même gaz peut donner les deux spectres, suivant la température à laquelle il est porté. Dans le travail qu'il a publié en commun avec M. Hittorf (2), il a décrit et figuré notamment les deux ordres de spectres observés dans l'azote, le soufre et le carbone; il signale de plus dans le spectre rayé de l'hydrogène une partie cannelée qui se présente quelquefois de part et d'autre de la raie D.

M. Wüllner a été beaucoup plus loin. Dans un premier Mémoire (3), il attribue quatre spectres à l'hydrogène et trois à l'oxygène; et dans un second travail (4), il fait voir

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIV, p. 300-307. — *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, 7 août 1871.

(2) *Transactions philosophiques* de 1864.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série. t. XVI, p. 495.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 483.

que le spectre d'un gaz se modifie avec la pression et tend à devenir continu à mesure que la pression augmente.

Ces expériences tendaient à prouver qu'un gaz ou une vapeur simple, et par conséquent indécomposable par la décharge électrique, peut donner plusieurs spectres, suivant la température et la pression. Si cela était vrai, l'analyse spectrale des astres deviendrait fort incertaine, puisque l'on ne sait jamais ni à quelle température ni à quelle pression sont soumis les gaz que l'on prétend reconnaître dans l'atmosphère de ces astres.

Mais telle n'est pas l'opinion de M. Angström. Dans son Mémoire sur le spectre solaire (1), il proclamait déjà l'invariabilité des spectres élémentaires. Il y annonçait « un nouveau travail fait en commun avec M. Thalen, dont les résultats ne confirment aucunement l'opinion émise par Plücker, qu'un corps élémentaire pourrait donner, suivant sa température plus ou moins élevée, des spectres tout à fait différents. C'est le contraire qui est exact. En effet, en augmentant successivement la température, on trouve que les raies varient en intensité d'une manière très-compliquée, et que, par suite, de nouvelles raies peuvent même se présenter, si la température s'élève suffisamment. Mais, indépendamment de toutes ces mutations, le spectre d'un certain corps conservera toujours son caractère individuel. »

Aussi M. Angström conteste-t-il absolument les résultats obtenus par M. Wüllner, auquel il accorde seulement que, dans les décharges disruptives, et quand la tension du gaz augmente, les lignes spectrales s'étendent et finissent même par se réunir en un spectre continu. Il en donne pour exemple le spectre de l'hydrogène. Ce spectre fut d'abord observé par lui en 1853 à l'aide de la décharge de la bouteille de Leyde dans le gaz à la pression ordinaire; il y reconnut une ligne intense en C, sans limitation bien nette, et

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVII, p. 518.

deux bandes ou *maxima* de lumière vers F et G (¹). Ce sont ces maxima qui se concentrent à mesure que la pression diminue et qui donnent le spectre à raies, observé par Plücker dans l'hydrogène aréfié.

Ainsi, quand la pression augmente, les raies s'étalent; quand elle diminue, les bandes se condensent en lignes plus fines et plus brillantes. Mais il faut bien se garder de pousser la raréfaction jusqu'à ses dernières limites, parce qu'alors l'influence des impuretés accessoires du gaz devient de plus en plus considérable. C'est à ces impuretés du gaz que M. Angström attribue les spectres multiples observés par M. Wüllner.

Pour l'*hydrogène*, M. Wüllner admet quatre spectres. Le premier est le spectre des quatre raies ou le spectre normal : il n'y a rien à en dire. Le deuxième, déjà observé par Plücker, est le spectre moyen, caractérisé principalement par une foule de lignes dans le jaune et l'orangé : ce spectre est identique avec celui de la benzine ou de l'acétylène signalé par M. Berthelot.

Le troisième spectre, qui est à la fois continu et cannelé, surtout dans le vert, n'est, suivant M. Angström, que le spectre ordinaire de l'hydrogène dont les raies se sont dilatées par suite de la pression. Il faut cependant remarquer que ce spectre a été obtenu à 100 millimètres de pression et qu'il est beaucoup plus continu que celui qu'a observé autrefois M. Angström sous la pression atmosphérique.

Mais c'est surtout sur le quatrième spectre, appelé spectre des six groupes, que portent les critiques de M. Angström. En comparant ses raies avec celles du soufre, il trouve qu'il y a coïncidence aussi parfaite qu'on peut le désirer, et il en conclut que le quatrième spectre n'est autre que celui du soufre. L'origine du soufre devrait être recherchée dans l'acide sulfurique qui a servi à dessécher le gaz et dont les

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. XCIV, p. 141.

vapeurs deviennent sensibles lorsque la pression devient très-faible, comme c'est ici le cas.

M. Angström persiste donc dans l'opinion que l'hydrogène n'a qu'un spectre, celui-là même qu'on retrouve dans la lumière du soleil et des étoiles. Il en est absolument de même de l'oxygène.

M. Wüllner attribue trois spectres à ce gaz. Le premier est le spectre normal : il n'y a rien à en dire. Les deux autres s'observent sous des pressions de plus en plus faibles. Les mesures de leurs raies, comparées à celles des raies d'autres spectres gazeux, portent M. Angström à penser que le spectre n° 2, ou le spectre cannelé, appartient à l'oxyde de carbone, et que le spectre n° 3, que nous avons appelé le spectre des cinq groupes, est un mélange du spectre du chlore et de celui de l'oxygène.

Malgré la haute autorité de M. Angström, et quoique l'opinion qu'il défend paraisse la plus naturelle, la question ne peut pas être regardée comme résolue. Comme elle a été portée devant l'Académie des Sciences, le lecteur trouvera dans les *Comptes rendus* toutes les pièces du débat.

2. Sur les spectres des gaz carbonés; par M. A. Wüllner (1).

Ce Mémoire fait suite à deux autres du même auteur que nous avons déjà analysés (2), dans lesquels il a cherché à établir la variabilité des spectres des gaz simples et leur transformation en spectres continus sous l'influence de la pression. Les objections qui ont été faites de divers côtés à ces premières expériences ont rendu nécessaire une étude plus attentive des spectres des gaz carbonés, dont on avait signalé l'analogie avec les nouveaux spectres de l'oxygène.

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIV, p. 481-520. Mémoire présenté à la Société d'Aix-la-Chapelle en juillet 1871.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVI, p. 495, et t. XVIII, p. 483.

Les spectres des gaz carbonés avaient cependant déjà été observés et décrits plusieurs fois, et notamment par Plücker (1), Swan (2), Attfield (3), Morren (4), Plücker et Hittorf (5), Lielegg (), Wats (7), etc.

La méthode est restée la même. Le vide était fait dans des tubes de Plücker, à l'aide d'une pompe à mercure de Geissler; l'étincelle était fournie par une grande bobine d'induction ou par une machine de Holtz, avec ou sans bouteille de Leyde. On l'observait avec un spectroscope à un seul prisme de Merz, dont l'angle était de 60°3'30". On avait commencé par mesurer les trois raies principales de l'hydrogène, pour pouvoir y rapporter les raies observées, ce qui avait donné les éléments du tableau suivant :

RAIES DU SPECTRE		DÉVIATION.	INDICES.	LONGUEUR d'onde d'après Angström.
de l'hydrogène.	du soleil.			
Hα	C	61°.42'.45"	1,74576	6562,10
Hβ	F	65. 7.30	1,77394	4860,72
Hγ	"	67.24.30	1,79268	4340,06
"	G	"	"	4307,25
Hδ	h	"	"	4101,18
"	H_1	"	"	3968,10

1. ACIDE CARBONIQUE.

1. *Spectre cannelé des basses pressions.* — L'auteur ne donne pas la mesure de ces basses pressions, il dit seulement qu'elles étaient tellement faibles que le tube laissait

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LVII, p. 497; 1859.
(2) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LVII, p. 363.
(3) *Philos. Transact.,* 1862.
(4) *Spectres du cyanogène et de l'acétylène.* Marseille, 1863.
(5) *Philos. Transact.,* 1864.
(6) *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XVII, p. 520.
(7) *Annales de Chimie et de Physique,* 4e série, t. XVIII, p. 486.

passer même le courant induit inverse, ou l'étincelle de fermeture. Le spectre s'étend de $H\alpha$ à $H\gamma$ avec les tubes dont la partie capillaire a 60 millimètres de longueur et des électrodes de 120 millimètres, et se prolonge d'un quart de sa longueur vers le violet, lorsque les tubes sont deux fois plus petits. Il est traversé par des groupes de cannelures ou de bandes, dont le plus caractéristique est le champ vert jaune qui commence à 63°10′ et s'étend sur une largeur de 15 minutes.

Ce spectre reste à peu près invariable tant que la pression ne dépasse pas 10 à 12 millimètres; mais il arrive quelquefois, surtout après des décharges prolongées, qu'il se modifie et passe au spectre de l'oxyde de carbone, ainsi que l'avait déjà remarqué Plücker.

2. *Influence de la pression.* — A partir de 12 millimètres, l'augmentation de pression raccourcit le spectre, puis le fait passer au second ordre, et enfin le rend continu.

A 58 millimètres, les cannelures disparaissent aux deux extrémités du spectre, qui finit par se réduire à six bandes contiguës, dont la lumière décroît à partir du bord tourné vers le rouge. Leur largeur moyenne est d'environ 1 degré, et en ne mesurant que les parties les plus brillantes, elles s'étendent de 62°19′ à 67°6′ (ou de l'orangé au violet).

A 90 millimètres, les bandes extrêmes s'affaiblissent, et les autres deviennent six fois moins larges.

A 120 millimètres, le spectre devient de plus en plus pâle : la première bande jaune orangé, ainsi que la dernière bande violette, a disparu, et il ne reste plus que quatre bandes, larges de 10 minutes, et commençant à 63°10′.

A 160 millimètres, l'extinction continue la seconde (63°10′) et la cinquième (66°32′) des six bandes primitives sont à peine visibles.

A partir de 200 millimètres, l'intensité qui avait diminué jusque-là commence à augmenter, mais le spectre se

transforme et passe au second ordre ou au spectre rayé, que l'on obtient également aux basses pressions, en modifiant l'étincelle par une bouteille de Leyde. Ce spectre offre les raies principales, signalées par Swan dans l'hydrogène carboné. On voit apparaître, à la place des cannelures vertes, quatre raies dont la moins réfrangible est à 64° 13′, et qui sont éloignées les unes des autres d'environ 6 minutes. Le groupe des cannelures bleues a également disparu, mais on aperçoit plus loin quatre lignes dont la première est à 65°36′ et la dernière à 65°50′.

Le phénomène persiste sans modifications essentielles tant que l'étincelle n'est pas arrêtée, c'est-à-dire jusqu'à 470 millimètres dans les tubes courts, et jusqu'à 380 millimètres dans les tubes longs. Cependant sous ces fortes pressions, et particulièrement avec les tubes étroits, l'éclat du champ augmente, et l'on voit apparaître sur un fond pâle et continu des groupes isolés du spectre attribué par Plücker à l'oxygène.

3. *Spectre rayé ou du second ordre.* — Nous venons de voir que le spectre rayé de l'acide carbonique s'obtenait sous les hautes pressions, avec l'étincelle simple, et sous les basses pressions, avec l'étincelle modifiée par la bouteille de Leyde, et qu'il était caractérisé par deux groupes de quatre raies, les unes vertes et les autres bleues (1). Lorsque l'on se sert de la bouteille dans les pressions élevées, le phénomène n'est pas sensiblement différent de celui que nous avons décrit plus haut; seulement le champ s'illumine davantage, et les raies se détachent sur un spectre continu. Au-dessus de 350 millimètres, la raie du sodium apparaît intervertie : on dirait que tout a été décomposé par l'étincelle, même le verre.

(1) Plücker l'a décrit comme formé de 8 raies : 1 rouge 1 orangée, 1 jaune verdâtre, 1 verte, 1 bleue et 3 violettes. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 504.)

4. *Reproduction de deux spectres faussement attribués à l'oxygène.*

1° Quand on fait passer longtemps l'étincelle à travers un tube long (60 millimètres) rempli d'acide carbonique très-raréfié et en communication avec la pompe à mercure, la lumière change, un peu de charbon se dépose sur le tube, et l'étincelle passe difficilement, comme si la pression avait augmenté. Le spectre a perdu le rouge et le jaune, il est réduit à la deuxième, à la troisième et à la quatrième des cannelures jaune vert, et à la première des cannelures violettes, que l'on voit à peine. Or ces quatre cannelures constituent précisément le spectre de premier ordre, que M. Wüllner avait signalé comme un second spectre de l'oxygène.

2° Si, quand on a ce spectre, on modifie l'étincelle par une bouteille de Leyde, on voit apparaître un spectre rayé, complétement identique avec le troisième spectre attribué à l'oxygène, et que nous avons appelé le spectre des cinq groupes.

Ainsi, plus de doute, de l'aveu même de l'auteur, l'oxygène n'a qu'un spectre, et les deux que M. Wüllner avait observés dans ce gaz, sous de faibles pressions, étaient dus à des composés carbonés provenant sans doute de la graisse des robinets.

Quant à l'acide carbonique, il faudrait, suivant l'auteur, lui attribuer six spectres : deux sont cannelés et le second est celui de l'oxyde de carbone; trois autres sont rayés et les deux derniers ont déjà été signalés dans les tubes à oxygène; le sixième, enfin, est continu. Cette multiplicité des spectres n'a plus rien ici d'étonnant, puisqu'il s'agit d'un gaz composé que l'étincelle électrique réduit d'une manière plus ou moins parfaite.

2. Oxyde de carbone.

L'oxyde de carbone a montré quatre spectres : un spectre

cannelé et deux spectres rayés, tous les trois déjà observés avec l'acide carbonique et dans les mêmes circonstances, et enfin un spectre continu produit par l'éclairement graduél du fond quand la pression augmente. Plücker et Hittorf ont donné une belle figure coloriée du spectre cannelé(1), et le premier, en décrivant le spectre rayé de l'acide carbonique, croit devoir l'attribuer à l'oxyde de carbone (2).

3. Éthylène ou gaz oléfiant.

Ce gaz donne facilement un dépôt de charbon. Il peut, suivant les circonstances, fournir quatre spectres auxquels se mêlent dans les basses pressions les raies de l'hydrogène, savoir : le spectre cannelé du carbone, combiné avec le spectre cannelé de l'hydrogène, les deux spectres rayés de l'oxyde de carbone, et un spectre continu.

4. Gaz des marais.

Les résultats sont les mêmes qu'avec le gaz oléfiant, mais le dépôt de charbon est encore plus considérable.

5. Cyanogène.

Le dépôt de charbon est ici tellement abondant, surtout quand la pression est forte, que le tube devient opaque; aussi a-t-il fallu limiter la pression à 2 millimètres. Sous cette pression, le cyanogène donne un spectre cannelé, qui semble formé par la combinaison du spectre de premier ordre de l'azote avec les cannelures vert jaune, vertes et bleues, caractéristiques du carbone. Le passage prolongé de l'étincelle transforme ce spectre cannelé en spectre rayé, semblable aux précédents.

On trouvera une très-belle figure du spectre de cyanogène dans le Mémoire de Plücker et Hittorf que nous avons déjà cité.

---

(1) *Philosophical Transactions*, 1864.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LVII, p. 503.

3. Réponse aux objections de M. Angström; par M. Wüllner (1).

Dans un appendice au Mémoire précédent, M. Wüllner cherche à repousser les objections de M. Angström contre la multiplicité des spectres attribués à l'oxygène et à l'hydrogène.

Pour l'oxygène, la discussion est close, puisque M. Wüllner a reconnu lui-même que les nouveaux spectres de ce gaz devaient être attribués à des composés carbonés accidentellement introduits dans le tube.

Il y a alors de fortes présomptions pour que les trois nouveaux spectres de l'hydrogène soient également dus à des impuretés du gaz, et cependant M. Wüllner le nie formellement. Il repousse notamment l'assimilation que M. Angström a faite du quatrième spectre de l'hydrogène avec le spectre du soufre; mais je sais que M. Angström n'est pas le seul qui ait été frappé de la ressemblance des deux spectres.

Je suis porté à croire que M. Angström a raison en ce qui regarde les spectres rayés; mais je suis curieux de voir comment il démontrera qu'un même gaz simple ne peut pas donner à la fois un spectre rayé et un spectre cannelé. Le fait est si bien établi pour l'azote, que l'existence des deux ordres de spectre paraît inattaquable.

4. Sur le spectre de l'hydrogène à basse pression; par M. Seabroke (2).

En observant avec un spectroscope à quatre prismes un tube de Plücker contenant de l'hydrogène sous la pression de 3 ou 4 millimètres, M. Seabroke prétend avoir observé un très-grand nombre de raies, car il en a mesuré 21, dont 14 de C à F, et son travail n'est pas complet. Il est pro-

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIV, p. 520-526.
(2) *Philos. Magaz.*, t. XLIII, p. 155-157.

bable qu'il avait affaire à un gaz qui n'était pas pur. Il reconnaît du reste que, parmi ces raies, les seules qui coïncident avec les raies de la chromosphère, dont le tableau a été donné par M. Young (1), sont les quatre raies α, β, γ, δ qui forment le spectre connu de l'hydrogène.

5. Sur la cause de la discontinuité du spectre des gaz; par M. G. Johnstone Stoney ().

Un corps sonore rend en général plusieurs sons en même temps; mais ces sons, loin d'être arbitraires, sont assujettis à la loi des harmoniques, c'est-à-dire que chacun d'entre eux est égal au son fondamental multiplié par un nombre entier, ou bien, ce qui revient au même, sa longueur d'onde est égale à celle du son fondamental divisée par ce nombre. Il doit en être de même pour les vibrations lumineuses, si elles sont analogues aux vibrations sonores. Il peut arriver seulement que la vibration fondamentale ne soit pas lumineuse, mais cela n'empêcherait pas les longueurs d'onde des divers rayons émis par le corps d'être des sous-multiples de la longueur d'onde de cette vibration fondamentale obscure. C'est ce que M. Stoney cherche à démontrer pour trois des raies du spectre de l'hydrogène.

On sait que ce spectre se compose de trois raies brillantes α, β, γ, et d'une quatrième δ, qui est tellement faible qu'on la passe habituellement sous silence. Les deux premières coïncident avec les raies C et F du spectre solaire, la troisième est voisine de la raie G, et la quatrième coïncide avec une raie du spectre solaire, que M. Angström a désignée par la lettre h. C'est sur les trois raies α, β, δ ou C, F, h, que portent les calculs de M. Stoney, et l'on peut se demander pourquoi il a laissé de côté la raie γ qui est cependant ca-

(1) *Philos. Magaz.*, t. XLII, p. 379.
(2) *Philos. Magaz.*, t. XLI, p. 291-295.

ractéristique du spectre de l'hydrogène, tandis que la raie δ est à peine visible.

Nous avons donné plus haut, d'après M. Angström, les longueurs d'onde de ces raies; mais comme elles ont été mesurées dans l'air, il faut les réduire au vide en les multipliant par l'indice de l'air. Ainsi corrigées, ces longueurs d'onde sont exactement $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{27}$, et $\frac{1}{32}$ du nombre 121277, 14. Les trois *sons* émis par l'hydrogène sont donc le vingtième, le vingt-septième et le trente-deuxième harmonique d'un son fondamental ultra-rouge qui aurait pour longueur d'onde $0^{mm},013127714$. Les différences entre le calcul et l'observation sont insignifiantes, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant, qui contient tous les éléments du calcul, en prenant pour unité, comme l'a fait M. Angström, le dix millionième de millimètre.

RAIES.	LONGUEUR d'onde (Angström)	INDICE de l'air.	LONGUEUR d'onde dans le vide	RANG des harmoniq.	LONGUEUR d'onde calculée.	DIFFÉRENCE
Hα ou C.	6562,1	1,00029383	6563,93	20	6563,86	−0,07
Hβ ou F.	4860,7	1,00029685	4862,11	27	4862,12	+0,01
Hδ ou *h*.	4101,2	1,00029952	4102,37	32	4102,41	+0,04

Mais la raie Hγ, la troisième des raies brillantes de l'hydrogène, ne rentrerait pas dans cette série, car elle donne pour quotient 30,239, qui n'est plus un nombre entier.

6. Recherches sur la cause de la discontinuité des spectres gazeux et sur le spectre d'absorption de l'acide chlorochromique anhydre; par MM. Johnstone Stoney et Emerson Reynolds (1).

Ce Mémoire fait suite au précédent. Les deux auteurs, pour se mettre à l'abri de la complication résultant du

grand nombre de raies spectrales, ont dû chercher à étudier les spectres les plus simples. C'est ainsi qu'ils ont été conduits à choisir, parmi les spectres à raies multiples, le spectre d'absorption des vapeurs d'acide chlorochromique anhydre. Il est caractérisé par une série de lignes noires sensiblement équidistantes, dans l'orangé, le jaune et le vert; leurs intensités sont variables, mais elles se reproduisent périodiquement de cinq en cinq suivant un certain type, l'intervalle de deux lignes fortes comprenant deux lignes faibles, et entre celles-ci deux lignes moyennes, de sorte que, si l'on exprimait l'intensité par des chiffres, le spectre se composerait de lignes équidistantes dont les intensités seraient alternativement les suivantes : 3, 1, 2, 2, 1, 3,....

De D à *b* on compte 106 lignes, sur lesquelles on en a mesuré 31 à partir d'une première ligne numérotée zéro, qui est comprise entre les deux raies D; on connaît donc leurs longueurs d'onde. On les rapporte sur une échelle dont les divisions sont en raison inverse des longueurs d'onde; elles paraissent alors sensiblement équidistantes, comme dans le spectre. Pour les rapporter au vide, il faut diviser l'abcisse de chaque ligne par l'indice de l'air, ce qui la change d'une quantité insignifiante. Enfin, comme l'équidistance des lignes paraît exacte, il faut la vérifier en calculant leurs positions dans cette hypothèse, et l'on trouve alors que la position calculée ne diffère de la position observée que d'une quantité plus petite que les erreurs d'observation. Voici un exemple de ce calcul :

numéro de la raie.	λ dans l'air.	$\frac{1}{\lambda}$	$\frac{1}{\lambda}$ dans le vide.	$\frac{1}{\lambda}$ calculé.	DIFFÉRENCE.
	mm	mm			
0....	0,00058910	1697,5	1697,0	1697,3	+ 0,3
105....	0,00050487	1980,7	1980,1	1980,8	+ 0,7

L'intervalle moyen des raies est de $\frac{283,1}{105} = 2,696$: en le supposant rigoureusement constant et égal à 2,7, il n'en résulte pas d'erreur appréciable à l'observation.

L'équidistance des raies est le signe physique de la série des harmoniques. En effet, les abscisses de ces raies étant $\frac{1}{\lambda}$, en les multipliant par la vitesse de la lumière, on aurait justement le nombre de vibrations exécutées par seconde, c'est-à-dire le *son* de la couleur, si je puis m'exprimer ainsi; et puisque ces abscisses croissent en progression arithmétique, cela prouve que les couleurs absorbées par notre acide suivent la série harmonique des nombres de vibrations : $1.2.3 \ldots n\,(n+1)$.

Soit Λ la longueur d'onde du son fondamental inconnu, $\frac{1}{\Lambda}$ sera le nombre de vibrations correspondantes, et ce sera aussi la différence de deux harmoniques consécutifs, que nous avons trouvée égale à 2,7. La valeur de Λ est donc $\frac{1}{2,7} = 0^{mm},3703703\overline{7}$. Si la couleur de la raie zéro est le $n^{ième}$ harmonique de la vibration fondamentale, il faut que $(n+1)$ soit un nombre entier représenté par le quotient $\frac{1697,3}{2,7} = 628,6$. A cause de l'incertitude des mesures, on peut prendre ce nombre égal à 629, et dire que la ligne zéro du spectre d'absorption de l'acide chlorochromique est le 628e harmonique d'une série qui comprend tous les harmoniques successifs, jusqu'au 733e, correspondant à la ligne n° 105, et cela avec une approximation comparable aux erreurs d'observation.

7. Observation sur la Note précédente; par M. Soret (1).

M. Soret signale des relations semblables aux précédentes entre les différentes raies du magnésium et du cadmium.

Ces rapprochements sont curieux et l'on en trouvera certainement d'autres. Ils ont de l'intérêt, quand le rang des harmoniques n'est pas trop élevé; mais si l'on ne craint pas d'admettre les grands nombres, on peut toujours dire que les raies d'un spectre, si compliqué qu'il soit, appartiennent à une série harmonique; car leurs longueurs d'onde sont nécessairement des sous-multiples d'un nombre suffisamment grand. En d'autres termes, si on les plaçait sur l'échelle de Stoney, on pourrait toujours les considérer comme faisant partie d'un système de raies équidistantes très-rapprochées, et ces raies équidistantes appartiennent à une série harmonique. Les raies du spectre observé feraient donc partie d'une série harmonique dont certains sons manqueraient, absolument comme dans les sons rendus par un corps sonore.

Quand on aura fait ce rapprochement avec plus ou moins de peine, il restera encore à expliquer les spectres continus, qui n'ont plus d'analogie en acoustique. N'est-ce pas là une preuve que la comparaison entre les vibrations lumineuses et les vibrations sonores ne doit pas être poussée trop loin?

II. — SPECTROSCOPIE SIDÉRALE.

8. Sur le spectre de l'aurore boréale.

C'est en 1868 que M. *Angström* (2) a signalé pour la première fois l'existence d'une raie brillante dans le spectre

(1) *Archives de Genève*, t. XLII, p. 82-84.

(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 481.

de l'aurore boréale et de la lumière zodiacale. Elle est à gauche du groupe connu des raies du calcium, c'est-à-dire du côté du vert par rapport à celles-ci. M. Angström n'en indique pas la couleur, mais dans son atlas il la place au beau milieu du jaune. Les couleurs sont indiquées, dans la dernière figure de cet atlas, d'après l'échelle de Listing, qui a été aussi adoptée par M. Thalén. D'après cette échelle, les rayons jaunes ont des longueurs d'onde comprises entre 5856 et 5347, et comme la raie de l'aurore a pour longueur d'onde 5567, on voit qu'elle est décidément jaune pour les physiciens d'Upsal. Et cependant M. de la Rive et M. Zöllner l'appellent la raie verte (1) : y en aurait-il deux, par hasard?

Les raies sont mieux déterminées par leurs positions dans le spectre que par leurs couleurs : malheureusement on n'est pas d'accord sur la manière d'indiquer ces positions. Il faut espérer que tous les observateurs ne tarderont pas à adopter la seule nomenclature naturelle, celle de M. Angström, qui consiste à caractériser une raie par sa longueur d'onde; mais il en est encore beaucoup qui se contentent de les rapporter à l'échelle de M. Kirchhoff, échelle purement arbitraire, puisqu'elle ne fait connaître que les déviations des raies par un prisme donné. On trouvera dans le Mémoire de M. Thalén sur les raies métalliques (2) une table de comparaison des deux échelles, et nous l'emploierons pour les réductions dont nous aurons besoin.

M. Angström attribue à la raie qu'il a observée une longueur d'onde de 5567 (son unité est le dix millionième de millimètre) : ce nombre correspond à la division 1247,4 de l'échelle de Kirchhoff. M. Struve place la raie d'Angström à la division 1259 de Kirchhoff, avec une erreur possible de 10 à 15 unités : ce nombre correspond à une longueur d'onde de 5552. M. Denza a observé la

(1) *Archives de Genève*, t. XL, p. 186.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 211.

même raie dans l'aurore boréale et dans la couronne solaire de l'éclipse du 22 décembre 1870 : il la place dans le jaune vert du spectre, à la division 1246 de Kirchhoff, qui correspond à $\lambda = 5560$ (1). Nous avons encore une observation de M. Vogel, qui assigne à cette ligne une longueur d'onde égale à 5552 (2). Tous ces nombres sont assez concordants pour qu'on puisse attribuer leurs différences aux erreurs d'observation d'une seule et même raie. Nous admettons donc qu'il y a dans le jaune vert du spectre de l'aurore boréale une première raie caractérisée par les nombres suivants :

Échelle d'Angström. Longueur d'onde.	Échelle de Kirchhoff. Déviation.	Observateurs.
5567	1247,4	Angström.
5552	1259	Struve, Vogel.
5560	1246	Denza.

M. Zöllner (3) en a découvert une seconde dans le rouge, et il en a mesuré la longueur d'onde, qui est de 6279. Elle est moins brillante que la première et ne peut s'apercevoir que dans la partie rouge de l'aurore. Cette ligne a été observée aussi par M. Browning, en Angleterre (4). Elle avait été vue à Melbourne par M. Ellery, dans l'aurore australe du 5 avril 1870 (5). C'est probablement la même qui a été retrouvée dans le jaune rouge, par le P. Secchi et M. Donati.

Outre ces deux raies principales, M. Angström et M. Zöllner ont encore remarqué quelques bandes un peu vagues dans la partie bleue du spectre.

Lord Lindsay (6) a noté, dans le spectre de l'aurore du

(1) *Archives de Genève*, t. XLIII, p. 414-419.
(2) *Archives de Genève*, t. XLIII, p. 419-423.
(3) *Philos. Magaz.*, t. XLI, 122-127. — *Comptes rendus de l'Académie de Saxe* du 31 octobre 1870.
(4) *Philos. Magaz.*, t. XLI, p. 79.
(5) *Archives de Genève*, t. XLII, p. 318.
(6) *Archives de Genève*, t. XLII, p. 318.

21 août 1871, cinq raies qui, dans l'ordre de leur visibilité, sont : 1° une ligne plus réfrangible que D, sans doute la raie d'Angström; 2° une ligne un peu plus réfrangible que F; 3° une large bande près de G; 4° une ligne près de E, probablement en coïncidence avec la raie 1474 ($\lambda = 5316$) de la couronne solaire; 5° une bande pâle coïncidant avec *b* ($\lambda = 5172$).

On trouve encore de nouvelles observations dans un Mémoire présenté par M. Vogel à l'Académie de Saxe (1). Dans le spectre de l'aurore du 9 avril 1871, il a pu mesurer 7 lignes dans le rouge, 5 lignes dans le vert, et une bande dans le bleu. Précédemment (25 octobre 1870) il avait déjà remarqué plusieurs lignes bleues s'étendant jusqu'au milieu de l'espace compris entre *b* et F.

Voici en résumé quelles sont les raies observées jusqu'ici dans le spectre de l'aurore boréale, avec les raies de Frauenhofer les plus voisines :

RAIES de Frauenhofer.	RAIES DE L'AURORE.	LONGUEUR d'onde.	ÉCHELLE de Kirchhoff.	NOMS des observateurs.
C.....	"	6562	—	"
	Orangé rouge.	6279	809	Zöllner.
D.....	"	5892	—	"
	Jaune.	5690	1149	Vogel.
	Jaune vert.	5567	1247	Angström.
	Id.	5316	1474	Lindsay.
E.....	"	5269	—	"
	Verte.	5233	1571	Vogel.
b.....	Id.	5172	1650	Lindsay.
	Vert bleu.	5051	1820	Denza.
	Id.	5004	1889	Vogel.
F.....	"	4861	—	"
	Bande bleue	4694 4629	2275 2360	Vogel.

(1) *Archives de Genève*, t. XLIII, p. 419-423.

Maintenant que les raies du spectre de l'aurore sont connues et déterminées avec une exactitude plus ou moins grande, on peut se demander à quoi il faut les attribuer.

L'opinion de M. Angström est que la raie la plus brillante, celle qui a été signalée par lui, ne coïncide avec aucune des raies connues dans les spectres des gaz simples ou composés.

M. Zöllner pense que, si le spectre de l'aurore boréale ne correspond à aucun spectre gazeux connu, cela tient à ce qu'il appartient à un autre ordre, que l'on ne peut reproduire artificiellement. C'est une pure conjecture, basée sur la variabilité des spectres élémentaires, que M. Angström nie absolument.

M. Vogel va plus loin : il prétend qu'on peut retrouver toutes les raies du spectre de l'aurore dans les spectres des gaz de l'atmosphère. Suivant lui, la raie rouge appartient au groupe de lignes rouges du spectre de l'azote; c'est possible. La raie jaune verte se retrouverait dans l'azote, mais cela est en contradiction avec l'atlas d'Angström. La ligne 5233 appartiendrait au spectre de l'air; mais elle ne se trouve pas dans l'atlas d'Angström. On y voit au contraire la ligne 5004, et rien n'empêche d'y reconnaître également les éléments de la bande bleue.

En résumé, on ne retrouve dans le spectre de l'air que deux des bandes de l'aurore boréale, et ce ne sont pas les principales. Les autres font défaut, et l'on ne peut affirmer qu'elles appartiennent à l'atmosphère que si l'on admet que les spectres des gaz n'ont plus rien de caractéristique, et que la température et la pression peuvent les modifier profondément. Mais pour ceux qui ne reconnaissent comme vrai que ce qui est bien démontré, la cause des raies du spectre de l'aurore est encore inconnue.

9. Sur le spectre des éclairs; par M. H. Vogel (1).

M. Vogel a mesuré les longueurs d'onde des raies du spectre des éclairs avec une approximation qu'il estime à 5 unités de l'échelle d'Angström. Voici ces mesures :

NUMÉRO.	λ.	NOMBRE des observations.	REMARQUES.
1.....	5341	1	Ligne jaune faible.
2.....	5184	1	Ligne verte assez brillante.
3.....	5002	5	Ligne verte très-brillante.
4.....	4860	2	Ligne bleue brillante.
5.....	4672 4583	2	Large bande bleue brillante.

Les lignes 2, 3, 5 appartiennent au spectre électrique de l'air. La ligne 1 appartient à l'oxygène et la ligne 4 coïncide avec F ou H_β de l'hydrogène; ces deux lignes indiquent donc une décomposition de la vapeur d'eau. Le spectre des éclairs ne contient donc que des raies du spectre des gaz de l'atmosphère.

Tous les éclairs ne donnent pas des spectres identiques. Les uns sont continus, les autres offrent des raies brillantes se détachant sur un fond coloré; quand le spectre est purement rayé, tantôt les raies s'étendent dans le rouge, tantôt elles sont confinées dans le bleu et le vert.

10. Observations spectroscopiques de la rotation du Soleil; par M. F. Zöllner (2).

Nous avons déjà décrit le spectroscope à réversion de M. Zöllner (3) et l'usage qu'on en peut faire pour mesurer

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 653-654.
(2) *Philos. Magaz.*, t. XLIII, p. 47-52.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XVIII, p. 475.

la vitesse des astres. Sur les indications de l'inventeur, MM. Vogel et Lohse, astronomes à l'Observatoire de Bothkamp, près de Kiel, l'ont employé à déterminer la vitesse de la rotation du Soleil. Les raies des deux spectres étant amenées à la coïncidence lorsqu'on pointait le spectroscope sur l'un des bords du Soleil, cette coïncidence avait encore lieu si l'on reportait le spectroscope sur le bord opposé, quand ces deux bords étaient voisins des pôles; mais elle n'avait plus lieu lorsqu'ils appartenaient à l'équateur. Pour une petite raie voisine de F, on a trouvé :

$$\lambda = 0^{mm},000485917 \text{ d'après Angström;}$$
$$\text{Écart } \Delta\lambda = 0,000000008 \text{ au minimum;}$$
$$0,000000015 \text{ au maximum;}$$

ce qui donne pour l'équateur solaire une vitesse de $2\frac{1}{2}$ à 3 kilomètres, nombre trop fort, car la vitesse réelle est de 2 kilomètres.

Sans attacher à ces observations beaucoup d'importance, on peut dire au moins qu'elles permettent de mesurer par le déplacement des raies du spectre des vitesses comparables à celle de la rotation du Soleil. Les nombres trouvés, quoique très-petits, sont encore de 3 à 5 fois plus grands que la limite des erreurs d'observation.

11. Sur un spectroscope enregistreur; par W. Huggins (1).

Dans les observations spectroscopiques de courte durée, comme celles des éclipses, il peut être utile et même nécessaire de pointer rapidement la position d'une raie brillante ou obscure : tel est le but que M. Huggins s'est proposé d'atteindre par la disposition suivante :

Une pointe, mobile dans le champ de l'oculaire, est amenée en coïncidence avec la raie donnée, au moyen d'une

(1) *Philos. Magaz.*, t. XLI, p. 544-546.

vis à mouvement rapide. Elle est solidaire d'une seconde pointe qui se meut sur une carte fixée à la lunette, sur laquelle on enregistre les observations. Quand la première pointe coïncide avec une raie brillante, on pousse un bouton et la deuxième pointe fait un trou dans la carte; si la raie est sombre, un second bouton produit une piqûre sur une ligne différente de la première. On obtient ainsi rapidement une représentation graphique du spectre, car on peut pointer toutes les raies de Frauenhofer dans moins de 15 secondes.

Le professeur Winlock avait déjà construit pour l'observation de l'éclipse du 22 décembre 1870 un télescope d'observation dont les positions s'enregistraient sur une plaque de cuivre argenté.

12. Nouvelle méthode pour observer le Soleil au spectroscope, par le P. Secchi (1).

(Extrait d'une Lettre du Dr Schellen.)

La méthode consiste essentiellement à placer en avant de la fente d'un spectroscope ordinaire un système de prismes à vision directe, à une distance convenable, de manière à projeter sur la fente un spectre solaire impur, mais très-étendu. On voit alors dans le spectroscope, en mettant au point, une image colorée du Soleil. Les taches y paraissent plus distinctes que lorsqu'on emploie un verre de couleur : les bords sont très-nets, et ne sont plus brouillés par l'action perturbatrice de l'air agité. Les protubérances sont reconnaissables à leurs raies brillantes; on mesure facilement leur hauteur, en parties aliquotes de l'intervalle des raies du spectre.

Si l'on amène la raie C au bord du Soleil, on voit très-bien les protubérances qui entourent les taches, et la forme en cratères qu'affectent ces dernières ressort avec une

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 154-155.

évidence surprenante ; les facules sont aussi très-visibles. Il ne faut pas trop élargir la fente, parce que la lumière devient trop intense et que les taches sont alors voilées.

L'explication de ce phénomène est simplement la suivante : l'image du spectre impur qui tombe sur la fente est formée d'une série innombrable de cercles superposés, de toutes réfrangibilités. Si l'on isole un point en particulier, et qu'on l'analyse au moyen du second spectroscope, les différentes images sont de nouveau séparées, et leur discontinuité permet de voir chacune d'elles avec netteté.

III. — ABSORPTION ET FLUORESCENCE.

13. Propriétés optiques de la chlorophylle.

La chlorophylle est une des substances les plus intéressantes par ses propriétés optiques. Brewster a reconnu qu'elle était à la fois fluorescente et dichroïque (1). M. Stokes a signalé dans son spectre cinq bandes d'absorption (2). M. Hagenbach en a compté sept qui correspondent à sept maxima de fluorescence (3). Nous avons à signaler aujourd'hui plusieurs Mémoires sur le même sujet, et qui sur certains points présentent le désaccord le plus complet.

M. *J.-J. Müller,* de Fribourg (4), a étudié le spectre de la lumière qui a traversé les feuilles, notamment celles des plantes suivantes : *Cissus antarctica, Ficus elastica, convallaria majalis, Calla æthiopica, Lierre,* etc., et il n'y a pas observé trace de bandes d'absorption. Le spectre des feuilles est continu ; seulement il est moins allongé et ne s'étend qu'entre les raies B et F.

M. *Lommel* (5) n'est pas tout à fait aussi explicite. Le

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXVIII, p. 377.
(2) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. XXXVIII, p. 498.
(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XXV, p. 219.
(4) *Annales de Poggendorff*, t. CXLII, p. 615-616.
(5) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, p. 568-585.

spectre d'absorption des feuilles (notamment du *Phrynium setosum*) diffère de celui des dissolutions alcooliques ou éthérées de chlorophylle, mais il y a cependant entre eux quelques ressemblances. Les dissolutions donnent, d'après M. Hagenbach, une première bande d'absorption qui commence à la raie B et s'étend vers C, une deuxième entre C et D, une troisième un peu plus loin que D, une quatrième dans le vert immédiatement avant E. Ces quatre bandes sont les plus apparentes, les trois autres le sont beaucoup moins; la cinquième, qui ne se voit pas dans les dissolutions fraîches, est à peu près à égale distance des raies *b* et F; les bandes 6 et 7 s'étendent sur le bleu et sur le violet. Dans le spectre d'absorption des feuilles, on ne reconnaît que la première bande qui est beaucoup élargie. La deuxième, la troisième et la quatrième manquent complétement, et les trois autres ne peuvent pas s'apercevoir sur le spectre, qui s'assombrit à partir de E et se termine en F. En somme cependant, cette observation n'est en désaccord avec celle de M. Müller que par la petite quantité de rouge vue au delà de la raie B.

M. Hagenbach avait déjà affirmé que la bande n° 1 était la seule qui subsistât dans le spectre d'absorption de la chlorophylle solide.

Telle n'est pas l'opinion de MM. *Gerland* et *Rauwenhoff* (1). Suivant eux la chlorophylle solide et les feuilles vertes, surtout si elles sont fraîches, donnent le même spectre d'absorption que les dissolutions de chlorophylle. On parvient toujours à voir les raies en serrant la feuille entre deux lames de verre et l'approchant de la source lumineuse, dont la chaleur la dessèche ou la torréfie légèrement.

M. *Schönn* (2) rappelle qu'il avait déjà fait connaître

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 231-239.
(2) *Ann. de Pogg.*, t. CXLV, p. 166-167.

en 1870 ce procédé, sans lequel les feuilles ne donnent qu'une bande d'absorption dans le rouge.

Alors tout s'explique : la différence des résultats tient à la différence des procédés, et tout porte à croire que le spectre de la chlorophylle présente toujours les mêmes caractères généraux.

Le Mémoire de MM. Gerland et Rauwenhoff contient les figures de six spectres d'absorption, ceux de la chlorophylle fraîche (1) ou modifiée (2), celui de la phyllocyanine (3), ceux de la phylloxanthène fraîche (4) ou modifiée (5), et enfin celui des deux corps vert et jaune retirés par M. Filhol de la chlorophylle (6). Ces spectres ne présentent que des différences de peu d'importance.

Le Mémoire de M. Lommel, de même qu'un autre de M. *Gerland* [1] est presque entièrement consacré à l'étude de l'action chimique de la lumière sur la chlorophylle. Je n'y trouve plus rien à glaner au point de vue purement physique.

14. Emploi des lames de gélatine colorée pour montrer l'absorption dans le spectre; par M. Lommel [2].

Au lieu d'observer les matières colorantes en dissolution dans des auges de verre, il est plus commode d'employer des lames de gélatine colorée par ces substances. Ces lames donnent le même spectre d'absorption que les dissolutions, soit alcooliques, soit aqueuses; elles se conservent bien entre deux lames de verre blanc, qui les mettent à l'abri de l'air et de la poussière, et on les a toujours sous la main pour des expériences de démonstration. C'est ainsi qu'on peut montrer, par exemple, les spectres du sang modifié par divers agents. L'influence de l'épaisseur se montre facilement en superposant plusieurs lames.

---

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 585-610.

(2) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 656-657.

15. Sur la sensibilité des sels haloïdes d'argent pour la lumière et sur la dépendance entre l'absorption optique et chimique; par M. C. Schultz-Sellack (1).

La conclusion générale de ce Mémoire est que toutes les couleurs qui sont fortement absorbées par ces sels opèrent leur décomposition, et que, par conséquent, l'absorption de la lumière est toujours intimement liée avec son action chimique, ainsi que l'avait annoncé Draper. Cependant les deux effets sont loin d'être proportionnels.

La courbe des actions chimiques du spectre sur le mélange détonant de chlore ne coïncide pas avec celle que donnent les observations de Bunsen et Roscoë.

L'iodure d'argent en couche mince absorbe énergiquement les rayons plus réfrangibles que G, tandis que l'absorption sur les rayons compris entre G et $\frac{1}{8}$GF est faible; et cependant ce sont ces rayons qui agissent avec le plus d'énergie en photographie.

La sensibilité photographique s'étend des rayons ultraviolets jusqu'à $\frac{2}{3}$HG pour le chlorure d'argent, jusqu'à $\frac{1}{8}$GF pour l'iodure, jusqu'à $\frac{1}{5}$GF pour le bromure, et jusqu'à E pour l'iodobromure et l'iodochlorure.

A une température élevée tous les sels haloïdes d'argent se colorent en brun, et leur sensibilité lumineuse s'étend probablement alors jusqu'au rouge.

16. Action de la lumière sur le chlore et le brome; par M. E. Budde (2).

Les chimistes modernes admettent que la molécule de chlore est formée de deux atomes de chlore. D'autre part, l'expérience nous apprend que les affinités de ce corps sont exaltées quand on l'expose au soleil. On peut penser, d'après cela, que l'insolation aurait pour résultat de séparer

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXLIII, p. 161-171.
(2) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIV, p. 213-219.

les deux atomes qui composent la molécule du chlore; mais alors cette séparation devrait produire une augmentation de volume. C'est, en effet, ce que M. Budde vient de constater à l'aide d'un thermomètre différentiel à chlore, dont l'une des boules était exposée aux différents rayons du spectre solaire, tandis que l'autre était placée dans l'obscurité. L'index de ce thermomètre était formé par du chlorure de carbone ou par de l'acide sulfurique saturé de chlore.

Quand la boule éclairée était dans le rouge et dans l'ultra-rouge, c'est-à-dire dans la partie du spectre où la chaleur domine, l'index se déplaçait à peine d'un millimètre; mais quand cette boule était dans la partie violette et ultra-violette, là où la chaleur est insensible, le même index se déplaçait de 6 ou 7 millimètres, indiquant ainsi un accroissement de volume du chlore insolé. Le tube ayant 1 millimètre de diamètre, tandis que les boules en avaient 50 à 60, on voit que l'augmentation de volume produit par l'insolation n'atteint pas $\frac{1}{10000}$ et qu'elle est par conséquent très-petite.

D'après quelques essais, le brome se comporterait comme le chlore.

17. Sur le renversement de la raie du sodium; par M. Weinhold (1) et M. Soret (2).

Si l'on regarde à travers un prisme une fente éclairée par une lampe à pétrole, on voit un spectre continu. Si ensuite on interpose entre le prisme et l'œil une flamme d'alcool salé, on voit la raie du sodium se détacher en noir sur le spectre continu, tandis qu'elle est brillante, au contraire, si la flamme de sodium est placée entre la fente et la lampe à pétrole.

La raison de cette différence est facile à comprendre.

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLII, p. 321-323.
(2) *Archives de Genève*, t. XLI, p. 64.

Quand la flamme sodée est devant l'œil, elle éclaire le spectre d'une lumière jaune, qui rend plus sensible l'absorption de la ligne du sodium; mais si la flamme sodée est devant la fente, cet éclairement n'a pas lieu, et l'affaiblissement de la raie du sodium, produit par l'absorption, est plus que compensé par le renforcement dû à l'émission : la raie apparaît donc brillante, et c'est ce qui aura toujours lieu, tant que la lumière de la source n'aura pas un éclat beaucoup supérieur à celui de la flamme sodée.

M. Soret emploie, pour montrer le renversement, un procédé analogue à celui de M. Weinholdt. Il place la flamme de l'alcool salé entre le collimateur et les prismes d'un spectroscope à vision directe, et il éclaire la fente avec une lampe modérateur. Il pense que l'effet serait encore meilleur si l'on formait le collimateur de deux lentilles, l'une convexe et l'autre concave, entre lesquelles on placerait la flamme sodée, dont les rayons seraient rendus divergents par la seconde lentille.

18. **Étude sur la coloration du quartz enfumé; par M. A. Forster** (1).

On a découvert, au mois d'août 1868, dans le glacier de Tiefen, au canton d'Uri, une poche à cristaux, qui est le plus grand gisement connu de quartz enfumé. On en a extrait, en effet, 300 quintaux de ce minéral, dont un tiers était formé de cristaux de collections. Les plus beaux de ces cristaux sont au musée de Berne : quelques-uns ont reçu des noms; pour donner une idée de leur grosseur, je citerai seulement les dimensions du *grand papa :* il a 69 centimètres de longueur, 122 de circonférence, et pèse 133 kilogrammes et demi.

Tous ces cristaux sont noirs. La coloration résiste au traitement par l'eau régale; mais elle disparaît par la cha-

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 173-195.

leur portée à 200 degrés environ. Elle est donc due à une substance volatile.

Pulvérisés et calcinés en vase clos dans une atmosphère d'hydrogène, ils se décolorent en abandonnant une petite quantité d'un liquide qui donne toutes les réactions du carbonate d'ammoniaque. Leur coloration est donc due à une substance organique qui contient du carbone et de l'azote.

Cette substance est en quantité infinitésimale, car la densité du quartz enfumé n'est pas sensiblement différente de celle du même quartz décoloré par la chaleur. On trouve en effet :

Densité du quartz enfumé....	2,65027
Densité du quartz décoloré...	2,65022
Différence....	0,00005 ou $\frac{1}{13000}$.

Cette substance n'est pas répartie uniformément dans la masse : une plaque de quartz enfumé, taillée perpendiculairement à l'axe, présente une teinte irrégulière dans laquelle on distingue, jusqu'à un certain point, les rayons de l'hexagone. Cette observation est d'accord avec celle de M. Virouboff, sur la coloration des cristaux qui se sont formés dans des dissolutions colorées.

Enfin, la substance colorante n'altère en rien les indices de réfraction du quartz, qui sont les mêmes dans le quartz enfumé que dans le cristal de roche.

19. Sur la fluorescence négative; par M. E. Lommel (1).

La loi de Stokes exige que, dans les phénomènes de phosphorescence et de fluorescence, les rayons émis soient toujours d'une réfrangibilité inférieure ou au plus égale à celle des rayons excitateurs. Les vibrations lumineuses, en

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 26-52.

se transmettant aux molécules des corps, perdent une partie de leur vitesse, et ces molécules ne transmettent plus à l'éther que des vibrations plus lentes que celles qu'elles ont reçues. C'est là le caractère général de la fluorescence que l'on a appelée *positive*, en réservant le nom de fluorescence *négative* pour les phénomènes qui échapperaient à cette loi, c'est-à-dire pour les cas où la lumière émise aurait des vibrations plus rapides ou serait d'un ton plus élevé que la lumière reçue. Cette fluorescence négative existe-t-elle réellement? M. Bohn a déjà examiné cette question (1), et il a signalé deux cas douteux qu'il faudrait éclaircir pour la résoudre.

Suivant M. Lommel, la question est résolue, et la loi de Stokes est mise en défaut par l'étude de la fluorescence du *rose de Magdala*.

Cette matière colorante possède en dissolution alcoolique une très-belle fluorescence que nous avons déjà signalée (2). M. Lommel l'étudie par la méthode de M. Pierre (3). Il projette un spectre très-pur sur la surface libre du liquide : il voit alors apparaître une très-belle fluorescence de nuance orangé jaune qui commence entre les raies C et D, et s'étend jusqu'à l'extrémité violette du spectre. Elle est maximum dans le jaune vert au delà de D, puis elle décroît et reprend un second maximum plus faible dans le vert entre E et *b* : à partir de là, elle devient plus faible, tout en paraissant reprendre un troisième maximum dans le violet, et enfin elle s'éteint dans l'ultra-violet. Ce spectre fluorescent, étant concentré au moyen d'une lentille cylindrique, donne une bande lumineuse qui, analysée avec un prisme à vision directe, fournit un spectre formé de rouge, d'orangé, de jaune et de vert jaune.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIII, p. 466.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 498.
(3) *Comptes rendus de l'Académie de Vienne*, t. LIII, 2e partie.

La fluorescence ne présente ici rien de particulier; mais elle est tellement intense qu'on peut l'observer à la lumière d'une bougie. M. Lommel a donc pu la produire avec la flamme sodée d'un bec Bunsen, et en observant au spectroscope la lumière diffusée par le liquide, il a pu constater que cette lumière renfermait des rayons plus réfrangibles que la raie de la soude. Les raies C, D, E correspondaient aux divisions 34, 50 et 71 de l'échelle de son spectroscope, et la lumière fluorescente s'étendait de la division 35 à la division 53. Les 15 divisions comprises entre 35 et 50 appartiennent à la fluorescence ordinaire ou positive, mais les 3 divisions au delà de 50, et notamment les rayons réfractés sur la division 53 qui sont vert jaune, sont dus à une fluorescence négative en opposition avec la loi de Stokes.

On peut également exciter la même fluorescence orangée avec la lumière solaire épurée par un verre rouge à base de protoxyde de cuivre. Cette lumière donne au spectroscope une bande rouge qui s'arrête à la division 48, et cependant le spectre fluorescent s'étend toujours de 35 à 53, comprenant ainsi des rayons plus réfrangibles que les rayons excitateurs.

Tel est le fait fondamental qui ressort du Mémoire de M. Lommel; je ne le suivrai pas dans les conséquences théoriques qu'il en tire, et qui me paraissent prématurées (1). Il faut d'abord vérifier son observation et l'étendre à d'autres substances s'il est possible : c'est là un beau sujet de recherches pour nos jeunes physiciens.

---

(1) *Voir* la Note de M. Obermann, *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 660.

IV. — RÉFRACTION.

20. Sur la réfraction et la dispersion du sélénium; par M. Sirks (¹).

En fondant une parcelle de sélénium entre deux lames de verre, on en fait un petit disque mince qui, dans la lumière homogène, donne les franges de Newton. A côté de ces franges on en voit d'autres, plus larges, produites par la lame d'air qui entoure le sélénium. Les deux systèmes de franges font vernier l'une sur l'autre, et en comptant combien il y a de franges de sélénium entre deux franges consécutives de l'air, on aura le nombre même qui exprime l'indice de réfraction du sélénium, par rapport à l'air. A la lumière du sodium, ce nombre est sensiblement égal à 3, plus exactement 2,98 : il est notablement supérieur à l'indice 2,608, déduit par M. Jamin des phénomènes de polarisation.

Pour étudier la dispersion du sélénium, voici comment l'auteur s'y est pris. La lame mince de sélénium était placée dans le plan focal de la lunette d'un spectroscope, derrière une glace parallèle épaisse (15 millimètres), inclinée à 45 degrés; les rayons réfléchis par cette lame tombaient sur la face postérieure de la glace, qui les renvoyait latéralement sur une loupe faisant fonction d'oculaire, et réglée de manière à faire voir distinctement la lame de sélénium avec le spectre et les bandes d'interférence. On a pu alors compter les bandes, ou mesurer les indices dans le voisinage des premières raies du spectre, et l'on a ainsi trouvé :

Raies.	A	*a*	B	C	D
Indices....	2,653	2,691	2,730	2,786	2,980

Le sélénium paraît donc posséder à la fois une grande réfraction et une grande dispersion.

(¹) *Ann. de Pogg.*, t. CXLIII, p. 429-439.

La même méthode peut être appliquée à bien d'autres corps. L'auteur s'en est servi pour déterminer les indices de réfraction de la fuchsine fondue, et il a trouvé ainsi les nombres suivants, qui n'ont rien d'anomal :

Raies.	A	*a*	B	C
Indices de la fuchsine.....	2,10	2,18	2,30	2,44

Enfin il a encore essayé l'iode, qui s'est montré dichroïque et fortement biréfringent. Il en est résulté des difficultés qui ont fait réserver cette étude pour un autre Mémoire.

21. Sur la réfraction et la dispersion des sels haloïdes d'argent; par M. Wernicke (1).

L'auteur a employé deux méthodes : celle des lames minces et celle du prisme.

La première a été complétement expliquée dans un précédent Mémoire (2); la seconde est parfaitement connue.

On se procurait des prismes de chlorure, bromure et iodure d'argent, en coulant ces substances fondues entre deux lames de verre. Les deux premières donnent un verre transparent et amorphe. L'iodure présente, pendant son refroidissement, des phénomènes remarquables. Fondu, il est rouge, et son spectre se réduit à une bande rouge. En se refroidissant jusqu'à 138 degrés, sa couleur passe du rouge au jaune, et son spectre s'étend du rouge au vert. A 138 degrés, il y a un changement brusque : la couleur devient jaune clair, et le spectre devient complet et deux fois plus étendu, mais moins brillant. M. Wernicke suppose qu'au delà de 138 degrés l'iodure est partiellement décomposé, et que c'est l'iode liquide retenu dans les pores de la substance qui lui communique sa couleur rouge.

---

(1) *Ann. de Pogg.*, t. CXLII, p. 560-573.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XX, p. 220.

Voici maintenant les résultats obtenus par la première méthode (I) aussi bien que par celle du prisme (II) :

RAIES.	CHLORURE D'ARGENT.		BROMURE D'ARGENT.		IODURE D'ARGENT.	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
C.....	"	2,046	"	2,233	"	2,153
D.....	2,071	2,061	2,261	2,253	2,202	2,182
F.....	2,101	2,096	2,303	2,314	2,267	2,279
G.....	2,135	2,131	2,360	"	2,409	2,405

22. Sur un sel invisible dans son eau mère; par M. C. Tomlinson (1).

Brewster a indiqué une méthode fort simple pour déterminer l'indice de réfraction d'un fragment solide de forme irrégulière, sans le polir ni le tailler. Elle consiste à plonger le corps dans un liquide de même indice, où il devient invisible. Ce liquide serait formé par un mélange d'huile de cassia et d'huile d'olive, dont les pouvoirs réfringents sont 5,077 et 3,113.

Avec les pierres précieuses, dont les indices sont considérables, la méthode est d'un emploi difficile. Leur immersion dans un liquide n'a d'autre effet que de rendre plus visibles les défauts intérieurs du minéral. On peut également distinguer de cette manière les pierres fines de leurs imitations.

M. Tomlinson rapporte qu'en faisant dissoudre des équivalents égaux de sulfate de zinc et de sulfate de soude dans très-peu d'eau, on obtient un liquide qui, refroidi dans un mélange de glace et de sel, est parfaitement transparent, quoiqu'il soit rempli de cristaux invisibles, que l'on ne peut reconnaître qu'au toucher.

(1) *Philos. Magaz.*, t. XL, p. 328-329.

RECHERCHES SUR LA COMPOSITION DES GAZ QUI SE DÉGAGENT DES FUMEROLLES DE LA SOLFATARE DE POUZZOLES;

PAR M. S. DE LUCA.

PREMIÈRE PARTIE.

Il existe, sur une partie de la surface du vaste cratère de la solfatare de Pouzzoles, des émanations diverses de gaz et vapeurs qui prennent le nom de *fumerolles*. La plus importante fumerolle sort de ce qu'on appelle la bouche de la solfatare, sous une grande pression et avec un bruit violent, semblable à celui que produit une machine à vapeur en action. Dans le voisinage de cette bouche, le sol est presque couvert de fumerolles, mais celles-ci ne ressemblent aucunement à la grande; les gaz et vapeurs qui s'en dégagent et se jettent dans l'atmosphère le font sans aucun bruit, et l'œil les distingue seulement à distance, à cause des vapeurs qui se condensent dans l'atmosphère sous forme de fumées blanches, comme la vapeur produite par l'eau en ébullition. La température de ces fumerolles secondaires ne s'élève pas au delà de 97 degrés C. au point d'émission, tandis que dans la grande fumerolle de la bouche de la solfatare le thermomètre centigrade indique, vers la partie extérieure où la vapeur est encore invisible, 112 degrés, et même davantage.

Les gaz qui se dégagent soit de la grande fumerolle, soit des autres, sont toujours accompagnés d'une quantité considérable de vapeur d'eau. Celle-ci, au contact de l'air, passe en partie à l'état liquide et se fixe, sous forme de gouttelettes, sur les parois externes. Grossies par la condensation de nouvelles quantités de vapeur, elles tombent ensuite d'une manière presque continue sur le sol, dont la chaleur naturelle les réduit de nouveau en vapeur.

Un corps froid quelconque exposé aux vapeurs de la fumerolle se recouvre instantanément de goûttes d'eau. Mais tandis que sur la paroi extérieure de la grande fumerolle il ne se dépose pas de soufre cristallisé, sur celles des fumerolles secondaires le soufre se dépose continuellement, de façon que partout où l'on trouve sur le sol des efflorescences de soufre, on est certain que là une fumerolle existe ou a existé.

De l'hydrogène sulfuré se dégage de toutes les fumerolles, quoique la quantité en soit fort minime : le papier, imprégné d'une solution d'acétate de plomb, ainsi que les cristaux de sulfate de cuivre, noircissent lorsqu'on les met en contact avec les matières qui s'échappent des fumerolles. Les monnaies d'argent, laissées quelques instants au contact du sol chaud de la solfatare, brunissent d'abord et finissent par noircir.

Les fumerolles de la solfatare contiennent aussi de l'acide carbonique, mais en quantité variable, non-seulement entre les diverses fumerolles, mais encore d'une heure à une autre.

Ayant fait passer par l'action d'un grand aspirateur les gaz et vapeurs de la grande fumerolle à travers trois récipients de verre à deux tubulures, reliés par des caoutchoucs à des tubes de verre effilés aux deux extrémités, il s'est condensé une grande quantité de liquide dans les récipients tubulés, particulièrement dans ceux refroidis par un courant d'eau froide ou par un mélange de neige et de sel marin.

On a fait fonctionner cet aspirateur, dont la capacité est de 200 litres, pendant plus de trois heures, avec un écoulement de liquide d'environ 50 litres à l'heure. Les tubes effilés ont été ensuite fermés en fondant à la lampe leurs extrémités, et les liquides condensés dans les récipients tubulés ont été conservés dans ces mêmes vases après en avoir bien bouché les tubulures.

La prise de gaz et de vapeurs a été faite au moyen d'un

long tube de verre vert, entièrement ouvert à une extrémité et effilé de l'autre pour pouvoir être relié et mis en communication avec les récipients, tubes et aspirateurs susmentionnés. Ce tube très-long pénétrait par son extrémité ouverte dans la partie intérieure de la bouche de la solfatare à environ 3 mètres.

On a procédé, avant tout, à l'examen du liquide condensé dans le premier récipient tubulé placé près de la bouche, c'est-à-dire dans un lieu très-chaud. Le liquide était assez trouble, à cause de certaines matières en suspension, de couleur jaunâtre; des substances colorées en rouge brun étaient déposées au fond du vase. Au moment où le récipient a été détaché du reste de l'appareil, le liquide marquait 62 degrés au thermomètre C. Il contenait des traces de chlorures, de sulfites et de sulfates, du fer et de l'ammoniaque, tandis que les matières en suspension et déposées étaient représentées par des sulfures d'arsenic. Le long tube de verre vert qui communiquait avec ce récipient était recouvert, sur la surface extérieure plus que sur l'intérieure, d'incrustations jaunâtres et rougeâtres formées aussi de chlorures et sulfates d'ammoniaque, de fer et de sulfures d'arsenic.

Dans le second récipient tubulé, qui avait été refroidi pendant toute la durée de l'expérience par un courant d'eau froide, il s'était condensé une plus grande quantité de liquide presque limpide et transparent, c'est-à-dire à peine louche, sans dépôt de matières. Ce liquide avait la température de 22 degrés C., possédait une réaction acide et une légère odeur, qui devenait plus sensible par l'agitation du liquide et ressemblait en quelque sorte à celle de l'hydrogène sulfuré. On a constaté, dans ce liquide, la présence de quelques traces de chlorures, de sulfates et de sulfites, d'hydrogène sulfuré, d'acide carbonique, d'ammoniaque, de soufre, ainsi qu'une légère proportion d'un composé de fer.

Dans le troisième récipient tubulé, qui avait été placé dans un mélange de neige et de sel marin, il s'était condensé une petite quantité d'un autre liquide parfaitement limpide et transparent, sans aucun dépôt ni aucune matière en suspension. Tant que le récipient était maintenu dans le mélange réfrigérant, le liquide ne manifestait aucune odeur, mais en l'agitant fortement en dehors de ces conditions, on y constatait une légère odeur d'hydrogène sulfuré. Le liquide contenait de l'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfureux, de l'acide carbonique et des traces d'ammoniaque; il ne contenait ni chlorures ni sulfates; toutefois, on y a facilement constaté, le jour suivant, la présence de sulfates provenant sans doute de la transformation de l'acide sulfureux ou de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique.

Dès que les essais sur la composition qualitative des liquides des trois récipients ont été exécutés, les liquides ont été réunis et le mélange obtenu a été filtré pour en séparer les matières en suspension. Une partie du liquide obtenu, acidulé par l'acide chlorhydrique, jaunissait sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, et la teinte jaune disparaissait par l'ammoniaque et les solutions alcalines. Une autre portion du liquide filtré, ayant été évaporée à sec en présence de l'acide nitrique pur, et le résidu ayant été légèrement chauffé pour éliminer l'acide libre, a laissé une matière assez colorée, qui a été reprise par l'eau distillée chaude et a fourni une solution qui a donné par l'appareil de Morsh les réactions des composés arsenicaux.

A la suite des trois récipients tubulés, il en existait un autre plus petit, rempli avec de la ponce sulfurique ayant pour objet de retenir toute trace d'humidité que les gaz auraient pu transporter dans les douze tubes disposés pour les recueillir. Les tubes étaient tous effilés à leurs extrémités, reliés entre eux par des tubes de caoutchouc et mis en communication avec l'aspirateur par l'entremise d'un

tube en U, contenant de la ponce sulfurique et destiné à arrêter l'humidité que l'aspirateur aurait pu fournir dans la direction des tubes. Les douze tubes portaient un numéro d'ordre qui commençait par celui qui était à la suite du petit récipient tubulé rempli de ponce sulfurique et qui se terminait à celui qui précédait le tube en U contenant aussi la ponce sulfurique. Ces douze tubes, fermés sur place, en fondant leurs extrémités effilées, ont été transportés avec tous les soins possibles dans le laboratoire de l'Université de Naples, où l'analyse des gaz a été exécutée.

On a commencé l'analyse par le n° 12, c'est-à-dire par celui qui était le plus près de l'aspirateur. En brisant sa pointe sous le mercure, on n'a observé aucune absorption; le gaz, transvasé dans une éprouvette, mesurait 75 centimètres cubes à la température de 20 degrés; 25 centimètres cubes de ce gaz ont été mis en contact, dans un tube gradué, avec quelques cristaux de sulfate de cuivre légèrement humectés, et après vingt-quatre heures de contact on n'a observé qu'une diminution de $0^{cc},4$. 20 centimètres cubes ont été réduits à $11^{cc},5$ par leur agitation avec une solution de potasse; le résidu gazeux était de l'air, puisque la solution d'acide pyrogallique faisait disparaître à peu près le cinquième du volume total.

Le résidu de 30 centimètres cubes du gaz primitif a été laissé pendant deux jours en contact avec l'oxyde pur de plomb et n'a pas subi de diminution de volume.

Il résulte de ce premier essai que ce gaz contenait pour la majeure partie de l'acide carbonique et de l'air, et peut-être quelques traces d'hydrogène sulfuré.

Le tube n° 11 a été également ouvert sous le mercure, et le gaz, ayant été transvasé dans une éprouvette graduée, occupait un volume de 78 centimètres cubes à la température de 19 degrés; 15 centimètres cubes ont été mis en contact avec des cristaux de sulfate de cuivre humectés avec quelques gouttes d'eau et l'on n'a observé, après

vingt-quatre heures, qu'une légère absorption de $0^{cc},2$, tandis que 24 centimètres cubes de ce même gaz, mis en contact avec des morceaux de potasse et d'eau, se réduisirent, après une agitation répétée, à $8^{cc},5$, la température étant toujours à 19 degrés. Le résidu gazeux ($8^{cc},5$) a diminué par l'acide pyrogallique d'environ $1^{cc},8$ et a laissé un gaz dans lequel s'éteignait un corps enflammé.

Le résidu du gaz primitif (39 centimètres cubes) fut laissé en contact avec l'oxyde de plomb pendant quarante-huit heures et n'y subit aucune diminution sensible ; mais, en introduisant dans l'éprouvette une solution de potasse, on nota la disparition de 25 centimètres cubes, tandis que 14 centimètres cubes restèrent inabsorbés.

Il résulte donc encore de cette expérience que le gaz du n° 11 était constitué, pour la majeure partie, par de l'acide carbonique et de l'air atmosphérique, probablement avec quelques traces d'hydrogène sulfuré.

Les tubes 10 et 9 ont été brisés en route, malgré les précautions qui avaient été prises pour leur transport de Pouzzoles à Naples.

Sans entrer dans tous les détails relativement aux analyses exécutées sur les gaz contenus dans les tubes marqués du n° 8 au n° 1, nous indiquons dans le tableau suivant leur composition centésimale.

INDICATION des SUBSTANCES TROUVÉES.	COMPOSITION CENTÉSIMALE DES GAZ EXAMINÉS DANS LES TUBES.							
	N° 8.	N° 7.	N° 6.	N° 5.	N° 4.	N° 3.	N° 2.	N° 1.
Acide carbonique....	65,0	68,1	74,4	82,1	94,2	99,1	99,0	99,1
Acide sulfureux.....	"	"	"	"	"	"	"	"
Hydrogène sulfuré...	0,2	0,4	0,3	0,2	1	0,8	0,9	0,9
Air.....	34,5	31,3	25	17,5	4,6	0,0	0,0	0,0
	99,7	99,8	99,7	99,8	99,8	99,9	99,9	100,0

Des chiffres contenus dans ce tableau, il résulte que les

tubes qui étaient près de l'aspirateur contenaient de l'air, ou mieux un mélange gazeux non absorbable par la potasse caustique. Cet air allait en diminuant dans les tubes qui, plus éloignés de l'aspirateur, s'approchaient au contraire du point d'origine de la prise de gaz; il provenait donc de l'air qui était primitivement contenu dans les appareils et non de la fumerolle, puisque le gaz qui était contenu dans les trois derniers tubes, marqués n°s 3, 2, 1, était entièrement absorbé par une solution de potasse caustique. Ce résultat, à mon avis, est important, puisqu'il démontre que les gaz qui se trouvent dans l'intérieur de la fumerolle, à une distance d'environ 3 mètres de la bouche, ne contiennent point d'air atmosphérique.

La bouche de la solfatare peut être considérée comme un fourneau à moufle où l'air arrive de la partie externe et inférieure, en produisant, sous l'influence d'une température supérieure à 112 degrés, des phénomènes d'oxydation sur les gaz qui se dégagent continuellement de la partie intérieure. Tout ce mélange de substances gazeuses et de vapeurs se déverse dans l'air atmosphérique sous forme de fumées denses et blanches, constituées, pour la majeure partie, par des vapeurs aqueuses.

Les gaz qu'on recueille près de la partie extérieure de la grande fumerolle ne peuvent donc pas avoir la même composition que ceux qui ont été recueillis dans l'intérieur à une distance de 3 mètres de son entrée.

En effet, les gaz recueillis par le mêmea spirateur, à une distance de $0^{m},50$ seulement de l'ouverture extérieure de la grande fumerolle, contenaient tous de l'air, sinon pur, du moins un mélange d'oxygène et d'azote, et, en outre, de l'acide sulfureux, provenant sans doute de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré. Voici les chiffres exacts, résultant de l'analyse des gaz recueillis dans six tubes au moyen de l'appareil que j'ai déjà indiqué, et placé dans les mêmes conditions expérimentales.

INDICATION des SUBSTANCES TROUVÉES.	COMPOSITION CENTÉSIMALE DES GAZ EXAMINÉS DANS LES TUBES.					
	N° 6.	N° 5.	N° 4.	N° 3.	N° 2.	N° 1.
Acide carbonique.....	12,5	13,6	13,5	15,7	15,8	15,9
Acide sulfureux.....	0,4	0,5	0,4	0,6	0,5	0,6
Hydrogène sulfuré....	"	"	"	"	"	"
Air.....	87,0	85,5	86	83,3	83,1	83,1
	99,9	99,9	99,1	99,6	99,4	99,6

Dans les récipients tubulés où l'eau s'était condensée avec la majeure partie des composés solubles, on n'a observé aucun dépôt de substances solides ni de matières en suspension. Les liquides condensés présentaient une réaction acide et contenaient en solution des acides carbonique et sulfureux, de l'ammoniaque, des traces de chlorures et de sulfates et des composés ferreux.

Le liquide du premier récipient tubulé, évaporé à sec en présence de l'acide chlorhydrique pur, a fourni un résidu jaunâtre qui, légèrement calciné et repris par l'acide chlorhydrique dilué et chaud, a donné un liquide parfaitement limpide après repos et décantation : ce liquide se colorait en jaune par l'hydrogène sulfuré; la coloration disparaissait par l'ammoniaque et indiquait par conséquent la production du sulfure d'arsenic.

Les produits gazeux qui se trouvent dans l'intérieur de la bouche de la solfatare, à 3 mètres de distance, ne sont donc pas identiques à ceux qu'on recueille près de la bouche, c'est-à-dire à $0^m,50$ de distance de l'ouverture extérieure où l'air atmosphérique arrive en abondance.

Pour recueillir les gaz et vapeurs de la grande fumerolle, à la distance de $0^m,50$ de l'ouverture extérieure, on a fait usage de tubes de cristal dans lesquels on avait fait le vide d'avance. Quoique les manipulations soient difficiles dans

une atmosphère dont la température dépasse 112 degrés, on a pu néanmoins briser une des deux extrémités des tubes dans cette atmosphère et éviter ensuite l'introduction de l'air extérieur en plongeant immédiatement la partie brisée de chaque tube dans une cuvette de fer contenant du mercure.

En venant au contact de l'air extérieur, qui était à la température de 20 degrés, les tubes se refroidissent, et la condensation de la vapeur d'eau, toujours prépondérante, ainsi que la diminution de volume des gaz, causait une absorption de mercure qui remplissait presque les tubes. En effet, tandis que les tubes de la capacité de 70 à 80 centimètres cubes se maintenaient pleins de gaz et de vapeurs dans l'intérieur de la fumerolle, leur volume gazeux se réduisait à 3 ou 4 centimètres cubes lorsqu'on les retirait de ce milieu et le mercure occupait la capacité résiduelle.

La quantité de gaz dans les fumerolles est donc bien petite relativement à celle de la vapeur d'eau, qui se condense avec facilité par le refroidissement. Les gaz ainsi recueillis et desséchés, en présence du chlorure de calcium, présentaient en moyenne la composition suivante :

	1	2
Acide carbonique.....	6,8	7,2
Acide sulfureux.....	0,2	0,3
Hydrogène sulfuré.....	0,0	0,0
Air.....	92,8	92,2
	99,8	99,7

Une autre série d'expériences fut faite en remplissant d'eau distillée les tubes de cristal et les renversant dans l'atmosphère de la fumerolle, à la distance de $0^m,50$ de son ouverture. Dès que l'écoulement de l'eau était opéré, on immergeait dans le mercure la partie ouverte des tubes. En opérant ainsi, on observait encore une forte condensation, mais un peu moindre pourtant que celle qui s'était

produite dans les expériences antérieures, puisque les tubes de même capacité (70 à 80 centimètres cubes) contenaient dans celle-ci environ 6 à 7 centimètres cubes de gaz humide, la température étant à 20 degrés. La composition de ces gaz, desséchés sur le chlorure de calcium fondu, est représentée par les nombres suivants :

	1	2	3
Acide carbonique....	5,5	5,2	4,8
Acide sulfureux.....	0,1	0,0	0,1
Hydrogène sulfuré...	0,0	0,0	0,0
Air.....	94,3	94,6	95,1
	99,2	99,0	100,0

Il résulte donc de l'ensemble des faits observés que des traces de composés arsenicaux provenant de la grande fumerolle doivent se répandre dans l'atmosphère de la solfatare. Ceci est démontré par les effets salutaires que l'air de cette localité exerce sur les personnes atteintes de tuberculose pulmonaire, comme il résulte de la déclaration suivante faite par le docteur A. Franza.

« M. Voldemar Molotzkoy, qui avait vu mourir sa mère et ses frères de tuberculose pulmonaire, étant atteint depuis sept mois de cette même maladie, se rendit en Italie pour y respirer un air meilleur et se soustraire au climat trop rigide de son pays. Un bref séjour dans plusieurs villes de l'Italie n'ayant apporté aucune amélioration à son état, il pensa que le climat excessivement doux de Naples pourrait lui être utile. Dans les premiers jours de janvier 1871, il fixa sa demeure dans la rue de Sainte-Lucie, près de la mer, mais dès son arrivée il fut obligé de garder le lit à cause des abondantes émissions de sang par la voie des poumons.

» Sa poitrine présentait trois cavernes : deux au sommet du poumon gauche, l'une antérieure et l'autre postérieure, et la troisième sur la partie antérieure du poumon

droit. La consomption, la fièvre, les sueurs nocturnes, la respiration fréquente et difficile et la diarrhée, qui de temps à autre le fatiguait, tout ce cortége de symptômes laissait peu d'espoir.

» M. Molotzkoy se rendit à Pouzzoles et se logea près de la solfatare dans une maison exposée au midi, qu'il habita depuis la fin de mars jusqu'au 14 mai de cette même année 1871.

» Dès les premiers jours, je lui conseillai des promenades dans le cratère de la solfatare pour y respirer pendant une demi-heure les vapeurs sulfureuses et probablement arsenicales que les fumerolles déversent dans l'air. Il s'y rendit, en effet, mais à grand'peine, quoique à cheval. En moins de quinze jours, les effets de la respiration de l'air de la solfatare se firent sentir; il y avait une amélioration notable, soit par la reconstitution des forces, soit par la cessation de la fièvre, des sueurs, de la fatigue dans la respiration et de la diarrhée.

» Peu de temps après, toute trace de malaise disparut, la nutrition se rétablit; le malade se rendait à pied sur le lieu de ses promenades journalières et, après deux mois, pouvait retourner dans sa famille. »

DEUXIÈME PARTIE.

Les fumerolles secondaires de la solfatare sont nombreuses; elles sont toutes dans des lieux où il n'y a aucune végétation, laquelle ne pourrait d'ailleurs y exister, à cause de la haute température du sol et de celle des gaz ou vapeurs qui s'en dégagent, très-voisine au point d'émission, de celle de l'eau bouillante.

Dès que les gaz et les vapeurs des fumerolles secondaires arrivent au contact de l'air atmosphérique, ils deviennent visibles à cause de leur refroidissement et de leur condensation, et produisent des nuages qui disparaissent dans

l'air à une hauteur de 50 centimètres du lieu de leur formation. Cette disparition n'a lieu que lorsque la chaleur solaire a déjà réchauffé cette localité; tandis que le matin, lorsque les vapeurs des fumerolles se condensent facilement, elles forment, sur toute la surface du cratère, un brouillard épais de plus de 2 mètres de hauteur, de façon qu'en se plaçant à une certaine distance il est impossible d'apercevoir la moindre partie basse de cette localité, ou de distinguer les émanations isolées des fumerolles. Ce phénomène se reproduit aussi quelquefois vers le soir des journées froides et humides, et lorsque l'air n'est agité par aucun courant.

Près de la grande fumerolle déjà mentionnée, et dans la direction du puits de l'eau thermo-minérale, il existe entre autres deux fumerolles, dont la température est de 97 degrés au lieu de sortie. Elles condensent, sur leurs parois extérieures, de la vapeur aqueuse sous forme de gouttes d'eau, au centre desquelles on voit, à l'œil nu, se déposer du soufre sous forme de petits prismes allongés, qui, en augmentant progressivement en nombre, déterminent une espèce d'efflorescence constituée par du soufre pur, de forme parfaitement définie.

On a tâché de recueillir les gaz et de condenser les vapeurs de ces deux fumerolles, au moyen d'un appareil à peu près semblable à celui qui a été décrit dans la première Partie de ce Mémoire. On a supprimé le tube de 3 mètres de longueur, qui était inutile dans ce cas, puisque la prise des gaz et vapeurs pouvait se faire directement au moyen d'un petit tube communiquant, d'une part, avec la fumerolle, et, de l'autre, avec l'appareil. En outre, au lieu de trois récipients tubulés pour la condensation des vapeurs, on en a employé un seul de plus grande dimension, que l'on a eu soin de refroidir par un courant d'eau. Les gaz secs enfin ont été recueillis dans six tubes effilés aux deux extrémités.

Le liquide condensé dans le récipient tubulé était limpide et transparent, ne contenait aucune matière en suspension et n'avait donné lieu à aucun dépôt au fond du vase. Il ne manifestait aucune odeur sensible, mais si on l'agitait fortement, on en distinguait une très-légère, qu'on ne pouvait attribuer avec certitude à l'hydrogène sulfuré. Cependant, ce liquide colorait, au bout de quelque temps, les papiers bleus du tournesol en rouge vineux, il ne laissait aucun résidu sensible par l'évaporation, ne noircissait pas sensiblement les papiers à acétate de plomb, et précipitait à peine avec le nitrate d'argent. On y constatait la présence d'une trace d'un composé ammoniacal.

Les gaz d'une des deux fumerolles, recueillis dans les six tubes, présentaient la composition suivante :

	1	2	3	4	5	6
Acide carbonique..	8,7	8,4	6,5	5,4	5,0	5,1
Hydrogène sulfuré.	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Air.....	90,8	91,0	93,4	94,4	94,8	94,8
	99,8	99,6	99,9	99,8	99,8	99,9

Le tube 1 se trouvait plus près de la prise de gaz, tandis que le tube coté 6 en était le plus éloigné.

Le gaz non absorbé par la solution de potasse a été considéré comme de l'air, mais en réalité il ne présentait pas les relations ordinaires de l'air atmosphérique, puisque l'azote y était en excès relativement à l'oxygène; en effet, l'acide pyrogallique, en présence de la potasse, n'a jamais donné lieu à une absorption sensiblement égale au cinquième du volume du gaz, comme l'indiquent les chiffres suivants :

	1	2	3	4	5	6
Gaz non absorbés par la potasse...	90,8	91	93,4	94,4	94,8	94,8
Oxygène trouvé.....	15,3	15,8	16,2	16,5	17,9	18

La seconde fumerolle est éloignée de la précédente d'en-

viron 12 mètres; elle possède aussi la température de 97 degrés au point de sortie, présente le même phénomène de la condensation de l'eau et du soufre sur les parties extérieures, exhale une très-légère odeur d'hydrogène sulfuré, noircit à peine le papier imprégné d'acétate de plomb et colore en rouge vineux le papier bleu de tournesol.

Le liquide condensé dans le récipient tubulé faisant partie de l'appareil décrit plus haut ressemblait, par ses propriétés physiques et chimiques, à celui qui avait été condensé dans l'expérience précédente, et les gaz avaient la composition suivante :

	1	2	3	4	5	6
Acide carbonique..	6,9	6,9	6,0	6,1	5,4	4,4
Hydrogène sulfuré.	0,5	0,3	0,1	0,0	0,0	0,0
Air.....	92,3	93,1	93,8	93,7	94,4	95,5
	99,7	99,9	99,9	99,8	99,8	99,9

Le gaz non absorbé par la potasse, ayant été traité par une solution d'acide pyrogallique, a subi une diminution de volume indiquée par les chiffres suivants :

	1	2	3	4	5	6
Gaz non absorbés par la potasse...	92,3	93,1	93,8	93,7	94,4	95,5
Oxygène dosé.....	16,2	16,7	16,7	17,3	17,5	17,8

La quantité d'oxygène trouvée est moindre que celle qui se trouve dans l'air atmosphérique, et probablement ce manque est causé par un phénomène d'oxydation des gaz avec lesquels l'air se trouvait en contact.

Il existe dans le cratère de la solfatare deux grottes creusées dans le tuf, qui exhalent des gaz et des vapeurs. La température de l'atmosphère interne, prise à la partie supérieure d'une de ces deux grottes, est d'environ 45 degrés, tandis qu'elle est bien moins élevée dans la partie inférieure, où l'air atmosphérique s'y mélange avec les substances gazeuses qui se dégagent. Pour entrer dans cette grotte, il faut se courber pour ne point souffrir de l'action

de cette température élevée, qui produit une transpiration considérable.

Dans l'autre grotte, la température, mesurée dans les mêmes conditions que précédemment, ne s'élève pas au delà de 35 degrés; l'accès en est donc facile et sans inconvénients, puisque l'homme y trouve, à peu près, la température de son propre corps.

On peut considérer ces deux grottes comme de vraies fumerolles, à cause des gaz et vapeurs qui s'en dégagent et qui se déversent dans l'atmosphère par leur ouverture supérieure, et parce qu'on observe aussi, vers leur partie extérieure, où l'air arrive facilement en contact avec les émanations gazeuses, les mêmes efflorescences de soufre qu'on remarque dans les fumerolles ordinaires.

Dans l'atmosphère interne de ces grottes, l'odeur de l'hydrogène sulfuré est presque insensible, mais on en constate la présence au moyen du papier imprégné d'acétate de plomb et des cristaux d'acétate de cuivre qui y noircissent lentement. La prise de gaz, dans ces deux grottes, a été faite au moyen de flacons de cristal, dont l'ouverture et le bouchon étaient usés à l'émeri. Ces flacons avaient la capacité de $\frac{1}{4}$ de litre; ils étaient remplis d'eau distillée et vidés dans l'intérieur de la grotte, d'une hauteur d'environ $1^{m},50$ et bouchés ensuite exactement.

Quatre de ces flacons furent ainsi remplis de gaz dans chacune des deux grottes. L'analyse des gaz humides a été faite à la température de 18 degrés, et le résultat est indiqué dans le tableau suivant :

Grotte à 45 degrés.

	1	2	3	4
Acide carbonique.....	4,2	4,5	4,7	4,0
Hydrogène sulfuré.....	0,2	0,1	0,0	0,1
Acide sulfureux.....	0,0	0,0	0,0	0,0
Air.....	95,5	95,3	95,3	95,9
	99,9	99,9	100,0	100,0

Grotte à 35 degrés.

	1	2	3	4
Acide carbonique.....	5,7	5,9	5,9	6,2
Hydrogène sulfuré.....	0,0	0,1	0,2	0,1
Acide sulfureux.....	0,0	0,0	0,0	0,0
Air.....	94,3	94,0	93,8	93,7
	100,0	100,0	99,9	100,0

Les mêmes expériences furent répétées en recueillant les gaz par le même procédé, mais en faisant varier la hauteur de la prise de gaz, qui fut faite dans les deux grottes à 50 centimètres du sol.

En voici les résultats analytiques :

Grotte à 45 degrés.

	1	2	3	4
Acide carbonique.....	3,1	3,0	2,4	2,6
Hydrogène sulfuré.....	0,0	0,0	0,1	0,0
Acide sulfureux.....	0,1	0,0	0,0	0,0
Air.....	96,7	96,9	97,5	97,3
	99,9	99,9	100,0	99,9

Grotte à 35 degrés.

	1	2	3	4
Acide carbonique.....	4,3	4,4	5,0	5,1
Hydrogène sulfuré.....	0,0	0,0	0,0	0,0
Acide sulfureux.....	0,0	0,1	0,0	0,0
Air.....	95,6	95,5	95,0	94,9
	99,9	100,0	100,0	100,0

On a tâché de condenser la vapeur aqueuse qui se dégage en abondance dans les deux grottes, en faisant usage d'un aspirateur de grandes dimensions et refroidissant les condensateurs au moyen d'un courant d'eau froide; la prise de vapeur était faite au moyen d'un long tube de verre dont

l'ouverture était placée à la hauteur de $1^m,50$ dans l'intérieur des grottes, c'est-à-dire là où la température était plus élevée et la quantité de vapeur aqueuse plus considérable. En évaporant à sec en présence de l'acide nitrique pur les liquides obtenus de cette condensation, on a obtenu un faible résidu qui a été légèrement calciné d'abord pour éliminer l'excès d'acide et repris ensuite avec l'eau distillée; cette solution a été enfin introduite dans un appareil de Marsh, où elle n'a donné aucune des réactions des composés arsenicaux.

Les liquides provenant de la condensation des vapeurs des deux fumerolles précédemment décrites et recueillis dans les récipients tubulés de l'appareil déjà mentionné, soumis à un traitement semblable à celui qui vient d'être indiqué pour les liquides obtenus par la condensation des vapeurs des deux grottes, n'ont pas donné non plus, par l'appareil de Marsh, la réaction des composés arsenicaux. Il paraît donc que les gaz et les vapeurs qui se dégagent des fumerolles secondaires sont en quelque sorte identiques avec ceux qui émanent des deux grottes susmentionnées, au moins en ce qu'ils ne contiennent pas de composés arsenicaux en quantité sensible à l'appareil de Marsh; mais les uns et les autres sont bien différents de ceux qui se dégagent de la grande fumerolle, puisque les liquides condensés à l'ouverture accusent facilement la présence des composés arsenicaux, même avec le procédé de l'acide chlorhydrique chaud, qui emporte une grande partie de l'acide arsénieux.

La recherche des composés arsenicaux a été faite aussi sur le plan du cratère, en condensant les vapeurs de l'air à environ 10 mètres de distance de la bouche de la grande fumerolle. Pour cette nouvelle recherche, on a fait fonctionner un aspirateur pendant plusieurs jours, de façon à avoir une aspiration totale de quarante heures.

La condensation de la vapeur s'est opérée dans trois récipients refroidis par un courant d'eau froide. Les liquides ont été réunis et évaporés presque à sec dans une capsule de porcelaine en présence de l'acide nitrique. Le résidu, ainsi que l'eau de lavage de la capsule, a été versé dans une capsule de porcelaine plus petite, et en appliquant à celle-ci une légère chaleur, on a obtenu un faible résidu d'un blanc cendré qui, ayant été chauffé un peu plus fort pour chasser l'excès d'acide, a laissé une tache blanchâtre pour résidu. On a versé sur ce résidu quelques gouttes d'ammoniaque, et, après en avoir éliminé l'excès par la chaleur, on a ajouté une goutte d'une solution neutre de nitrate d'argent. Il s'est produit alors aux points de contact de la matière avec le nitrate d'argent une légère coloration rouge brique d'arséniate d'argent.

Cette expérience démontre qu'à la distance d'environ 10 mètres de la bouche de la grande fumerolle l'air ambiant contient de faibles traces de composés arsenicaux sous forme de gaz, ou bien en suspension à l'état solide.

Les vapeurs qu'émet la grande fumerolle étant beaucoup plus légères que l'air, elles ne suivent pas une route horizontale sur le plan du cratère de la solfatare, mais s'élèvent verticalement dans l'air atmosphérique, de façon que, la bouche de la grande fumerolle se trouvant à la base d'une roche trachitique, et celle-ci étant presque verticale sur le plan du cratère, les vapeurs qui s'en dégagent lèchent la roche sur une hauteur d'environ 4 mètres, et se mêlent ensuite dans l'air atmosphérique où elles disparaissent. On a cherché à condenser ces vapeurs en plaçant l'appareil et l'aspirateur sur la partie supérieure de la roche et en le faisant fonctionner trois heures par jour, en commençant à 10 heures du matin pour plusieurs jours, jusqu'à avoir une aspiration totale de vingt-quatre heures. On a fait subir à ces liquides un traitement analogue au précédent, et l'on a obtenu comme résultat final les mêmes taches de couleur

rouge brique d'arséniate d'argent, mais d'une plus grande intensité.

Cette expérience confirme la précédente et démontre que la grande fumerolle émet bien réellement, quoique en faible quantité, des composés arsenicaux dans l'atmosphère de la solfatare.

Les composés arsenicaux, bien qu'en dose extrêmement minime, se trouvent donc dans les produits gazeux qui se dégagent de la grande fumerolle de la solfatare et se mêlent à l'air atmosphérique jusqu'à la distance où les expériences ont été faites, c'est-à-dire à 10 mètres de son embouchure. Les produits des grottes chaudes, ainsi que ceux des fumerolles secondaires, n'ont pas donné la moindre réaction capable de faire même soupçonner la présence de quelque composé arsenical.

Ces expériences admettent d'ailleurs *à priori* que l'air de la solfatare en général doit contenir de l'arsenic en très-faible proportion, quoique dans certaines localités du cratère il doive exister des traces si faibles, que l'analyse est impuissante à les découvrir.

Diverses expériences ont été faites dans le cratère de la solfatare à des époques et dans des localités différentes, mais à des distances toujours supérieures à 50 mètres de la grande fumerolle. Dans les liquides condensés dans cette série d'expériences, on n'a pas pu constater la présence des composés arsenicaux, et l'air qu'on a fait passer à travers des récipients contenant du nitrate d'argent n'a jamais donn lieu à la formation d'acide arsénieux ou d'autre composé arsenical; la solution noircissait seulement un peu, à cause de la formation de petites quantités de sulfure d'argent.

Dans les parties boisées et froides de la solfatare et plus spécialement dans celles qui sont les plus éloignées de la grande fumerolle et fort voisines de la route qui conduit à la mer, près de Pouzzoles, on observe, surtout lorsqu'on

fait des fouilles profondes, des émanations gazeuses constituées par de l'acide carbonique pur, absorbable par une solution de potasse.

Ces expériences, commencées en 1868, ont été poursuivies, à différentes reprises, dans les années suivantes, et quoique incomplètes elles permettent de formuler les conclusions ci-après :

1° Il existe à la solfatare de Pouzzoles une grande fumerolle connue sous le nom de *bouche de la solfatare*, de laquelle s'échappent en grande quantité des gaz et des vapeurs sous une forte pression, et dans lesquels, outre l'acide carbonique, l'hydrogène sulfuré, l'acide sulfureux et une grande proportion de vapeur d'eau, on démontre la présence de composés de fer et d'ammoniaque, ainsi que de traces de matières arsenicales.

2° Les gaz et vapeurs de la grande fumerolle, pris à une distance horizontale ou verticale d'environ 10 mètres du point d'émission, indiquent, au moyen d'expériences délicates, la présence de composés arsenicaux.

3° A des distances dépassant 50 mètres de la bouche de la grande fumerolle, il a été impossible de démontrer expérimentalement la présence dans l'atmosphère de matières arsenicales, probablement à cause de la grande ténuité de ces matières, relativement à la sensibilité des réactions chimiques, dont la puissance a des limites.

4° L'expérience a démontré que les gaz provenant de l'intérieur de la grande fumerolle, pris à une profondeur d'environ 3 mètres de son ouverture extérieure, sont complétement absorbés par une solution de potasse et ne contiennent point, par conséquent, d'air atmosphérique. Ce fait est nouveau et en contradiction avec ce qu'avaient avancé d'autres expérimentateurs, lesquels s'étaient probablement contentés de recueillir les substances gazeuses à une petite distance de l'orifice où l'air arrive en abondance.

5° Les gaz des fumerolles secondaires et ceux des deux

grottes chaudes contiennent toujours une forte proportion d'air, dans laquelle l'oxygène est en défaut.

6° Les gaz et vapeurs qui se dégagent des fumerolles secondaires ont une température qui ne dépasse pas 97 degrés, tandis que ceux qui constituent l'atmosphère intérieure de la grande fumerolle possèdent une température suffisante pour faire subir à la mannite un commencement de fusion, et peuvent à leur sortie, où leur refroidissement est déjà considérable, produire encore la fusion du soufre.

7° Dans l'intérieur de la grande fumerolle et sur ses parois extérieures, il ne se condense pas de soufre cristallisé, tandis que sur les fumerolles secondaires gisant à découvert et dans les grottes chaudes on observe constamment cette condensation là où l'air arrive plus facilement.

8° L'hydrogène sulfuré ne se rencontre pas en forte dose dans les gaz de la grande fumerolle et dans ceux des fumerolles secondaires; il disparaît presque complétement lorsqu'on recueille les gaz mélangés à l'air atmosphérique, dans lesquels on constate alors la présence de petites quantités d'acide sulfureux.

9° En général, lorsqu'on abandonne pendant plusieurs jours les gaz humides des fumerolles de la solfatare dan des tubes fermés, ils ne donnent plus les réactions de l'hydrogènes ulfuré et de l'acide sulfureux; mais, en lavant les tubes avec de l'eau pure acidulée par l'acide chlorhydrique, on obtient une solution limpide qui se trouble légèrement par l'addition d'une goutte de chlorure de baryum. Ceci démontre évidemment la transformation des deux composés gazeux du soufre en acide sulfurique, aux dépens de l'oxygène de l'air, avec lequel ils se trouvent en contact.

10° Les émanations d'acide carbonique pur sont rares à la solfatare de Pouzzoles, mais dans les localités froides et plus rapprochées de la mer, et à une certaine profondeur du sol, il se dégage, le matin surtout, de fortes proportions de ce gaz.

NOTE SUR LE POUVOIR DES POINTES ET LA THÉORIE DU PARATONNERRE (1);

PAR M. E. PUCHOT,
Préparateur à la Faculté des Sciences de Caen.

Extrait du *Bulletin de la Société Linnéenne de Normandie*, 2e série, 3e volume.

Depuis la découverte de Franklin, les études d'électricité statique ont eu pour application principale l'électricité atmosphérique et le paratonnerre. Cependant, quelques faits relatifs au paratonnerre n'ont encore reçu qu'une explication incomplète. Ainsi il est établi, par des observations suffisantes, qu'un bon paratonnerre est quelquefois frappé de la foudre; mais on n'indique pas, dans les ouvrages de Physique, comment peut se produire ce phénomène qui, au contraire, a paru en contradiction avec les démonstrations expérimentales.

Cette Note a pour objet, d'abord d'exposer certaines conditions dans lesquelles le pouvoir des pointes se modifie, et ensuite d'en faire l'application au paratonnerre.

I. — *Expériences sur une propriété des pointes métalliques.*

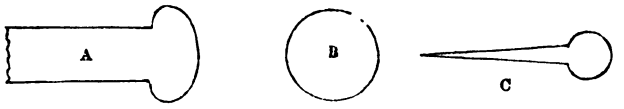
Si l'on place sur le conducteur d'une machine électrique une pointe métallique, la machine ne peut se charger; la pointe laisse écouler le fluide. Si devant le conducteur de la machine on présente une pointe communiquant avec le sol, de l'électricité s'écoule par la pointe et va neutraliser

(1) Lue dans la séance du 6 avril 1868.

celle de la machine; mais dans ces deux cas l'électricité s'écoule sans explosion.

Il ne faut pas trop généraliser et regarder comme impossible de faire jaillir une étincelle électrique sur une pointe aiguë. Les expériences suivantes montrent que, en se plaçant dans des conditions bien définies, on obtient des étincelles entre une pointe et un corps arrondi, ou même entre deux pointes.

Expérience 1. — On dispose devant le conducteur A de la machine électrique un conducteur B isolé, puis on présente devant B une pointe C communiquant avec le sol, et l'on fait fonctionner la machine.



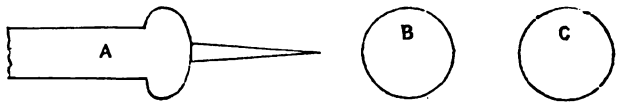
A se charge de fluide positif; les conducteurs B et C sont électrisés par influence; si, au lieu de la pointe C, il y avait une surface arrondie, on obtiendrait, comme on le sait, des étincelles entre A et B et des étincelles entre B et C; mais avec la pointe C on serait porté à croire qu'il s'écoulera de C du fluide négatif allant neutraliser le fluide positif de B, et que le fluide négatif, s'accumulant sur B, produira des étincelles entre A et B. Il en est tout autrement si les distances sont convenablement choisies : *il éclate simultanément entre* A *et* B *et entre* B *et* C *des étincelles très-bien caractérisées, atteignant facilement une longueur de* 1 *décimètre*. On détermine sans difficulté, par quelques tâtonnements, les positions à donner aux conducteurs, pour que l'expérience réussisse.

Si, en laissant invariable le corps B, on éloigne C peu à peu, il arrive un moment où les étincelles cessent d'éclater à la pointe, mais en même temps elles disparaissent entre

A et B, et l'électricité s'y écoule sous forme d'un trait lumineux continu.

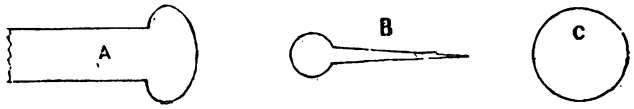
Il est à remarquer que, lorsqu'il se produit des étincelles à la pointe C, elles ont visiblement une intensité moindre que dans le cas où la pointe serait remplacée par une surface arrondie.

Expérience 2. — On fixe une pointe sur le conducteur A de la machine; devant cette pointe, on place le conducteur isolé B; enfin on présente à B un conducteur C arrondi, communiquant avec le sol, et l'on fait fonctionner la machine.



Ici, comme dans la première expérience, on se serait attendu à un écoulement continu d'électricité par la pointe fixée sur A; mais, comme précédemment, si les distances sont convenables, il se produit des étincelles simultanées aux deux intervalles.

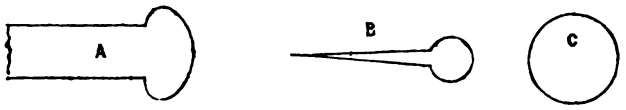
Expérience 3. — Le conducteur isolé B, qui se place devant la machine, est arrondi du côté de la machine et porte une pointe de l'autre côté; le conducteur C communique avec le sol et présente à B une extrémité arrondie.



L'expérience réussit également bien; on obtient encore des étincelles simultanées aux deux intervalles.

Si le conducteur C présentait une pointe en face de la pointe B, les effets resteraient les mêmes : il y aurait des étincelles entre les deux pointes.

Expérience 4. — Le conducteur B de l'*expérience* 3 est retourné, sa pointe est dirigée vers le conducteur de la machine; le conducteur C, communiquant avec le sol, est arrondi vers B.



Avec cette disposition, on obtient les mêmes résultats que dans l'expérience précédente.

Si le conducteur A de la machine portait une pointe dirigée vers celle de B, les effets observés resteraient les mêmes : on aurait des étincelles entre les deux pointes.

Au lieu d'employer immédiatement l'électricité de la machine, on peut arriver à des résultats tout à fait semblables, en se servant de l'électricité accumulée dans les condensateurs. Si l'on met une pointe en communication métallique avec la panse d'une bouteille de Leyde, et qu'on présente à la pointe l'armature intérieure, la bouteille se décharge sans explosion; mais si l'on interpose une sphère métallique isolée, il y a explosion et étincelle aux deux intervalles. Une disposition de ce genre se trouve réalisée dans l'appareil qu'on emploie pour l'expérience du perce-carte.

Dans toutes ces expériences, un des intervalles où s'observent les étincelles n'a pas de pointe, l'étincelle y jaillit entre deux corps arrondis; s'il y avait une pointe à chacun des intervalles, l'écoulement serait continu sans explosion. Au lieu de deux interruptions entre la machine et le sol, il peut y en avoir un plus grand nombre; alors la condition de succès est que l'un au moins de ces intervalles soit limité par deux surfaces arrondies.

Il est à remarquer aussi que, lorsqu'on obtient des étincelles à une pointe, il y a néanmoins à cette pointe un

écoulement d'électricité. On l'observe aisément en choisissant des distances telles que les étincelles se succèdent à des intervalles assez considérables; alors, entre les étincelles consécutives, on voit un écoulement de fluide, qui est accusé par une aigrette à la pointe, et mieux encore par le trait lumineux qui, à l'autre intervalle, indique le passage de l'électricité. C'est ce qui explique pourquoi l'étincelle acquiert de l'intensité lorsqu'on remplace la pointe par une surface arrondie.

Les deux expériences suivantes peuvent encore offrir de l'intérêt en vue des applications.

Expérience 5. — Les choses étant disposées comme elles l'étaient pour l'*expérience* 1, on éloigne la pointe C jusqu'à ce que les étincelles cessent d'éclater, mais en restant près de la limite; puis on pratique une interruption dans le conducteur, qui établit la communication entre la pointe et le sol, en ayant soin de terminer cette interruption par deux surfaces arrondies.

En faisant fonctionner la machine avec la même vitesse, on obtient de nouveau des étincelles; d'où cette conséquence : que les deux intervalles terminés par des surfaces arrondies ajoutent leur action pour favoriser la production du phénomène.

Expérience 6. — Même disposition que pour l'*expérience* 1, seulement, au lieu d'une pointe, on en présente plusieurs au conducteur B; une de ces pointes est à une distance un peu moindre que les autres.

On observe, en faisant fonctionner la machine, qu'il éclate des étincelles entre A et B, et en même temps entre B et celle des pointes qui est la plus rapprochée. Aux autres pointes, il existe en même temps un écoulement continu d'électricité, que l'on constate, soit par les aigrettes lumineuses qui en résultent, soit en pratiquant une petite interruption sur les tiges qui les mettent en communication avec le sol.

Si l'on remplace une des pointes par un corps arrondi et situé à une distance plus grande que la pointe la plus rapprochée, l'étincelle continuera de jaillir à cette pointe. Le corps arrondi ne prendra l'étincelle que s'il n'y a pas de pointe plus rapprochée que lui du conducteur isolé; mais l'étincelle ne paraît rien gagner en intensité; le voisinage des pointes s'y oppose.

II. — *Application aux paratonnerres.*

Les physiciens ont pendant longtemps regardé comme impossible l'explosion de la foudre sur un paratonnerre bien établi, et ils attribuaient exclusivement à des imperfections dans ces appareils les coups foudroyants dont il n'est pas rare de les voir atteints.

Ce qui a pu accréditer cette opinion théorique, c'est que les coups de foudre qui frappent un bon paratonnerre, ne laissant que peu ou point de traces de leur passage, restent ignorés la plupart du temps; tandis que, lorsqu'il s'agit de paratonnerres défectueux, les dégâts, ordinairement considérables, qui ont lieu, appellent l'attention.

Les considérations sur lesquelles on s'appuyait pour dire qu'un bon paratonnerre ne peut être frappé de la foudre n'expliquent pas davantage pourquoi une solution de continuité dans le conducteur, ou une mauvaise communication avec le sol, permettent à la foudre de tomber sur un paratonnerre qui présente ces défauts; elles peuvent même prouver qu'un tel paratonnerre ne sera pas foudroyé.

Pour qu'il y ait étincelle il faut, dit-on, que l'électricité acquière une certaine tension; elle ne peut en acquérir à la pointe; donc le paratonnerre, à l'extrémité duquel l'électricité de nom contraire à celle du nuage s'écoule sans résistance, ne sera pas foudroyé. Mais, dans la même théorie, si le paratonnerre présente une interruption, le fluide de nom contraire à celui du nuage ne s'y accumulera pas

davantage : la pointe le laissera écouler ; si quelque tension existe sur la tige ou sur le conducteur, ce sera de l'électricité de même nom que celle du nuage, ce qui peut avoir son danger, mais ne peut provoquer d'explosion entre la pointe et le nuage.

Aujourd'hui les savants, en admettant comme possibles les coups de foudre sur un bon paratonnerre, disent que cela peut se faire par le développement subit, dans le voisinage du paratonnerre, d'une force électrique considérable dont l'origine n'est pas connue. Toutefois, ce phénomène semble n'être admis qu'avec hésitation, car il est regardé comme très-rare, très-exceptionnel (*Instruction* de 1854).

Il est donc important de montrer quelles circonstances peuvent déterminer la production des coups foudroyants sur un paratonnerre ; il est facile de le faire en se reportant aux expériences qui viennent d'être décrites.

Souvent, pendant un orage, on voit des nuages à différentes hauteurs ; on peut très-bien concevoir que, au-dessus d'un paratonnerre, il y ait un nuage chargé d'électricité, et qu'un autre nuage, à l'état naturel, vienne à passer entre deux, ou bien encore que, deux nuages étant au-dessus d'un paratonnerre, celui qui est le plus élevé reçoive une charge d'électricité. Ce sont les conditions de l'*expérience* 1 ; la machine électrique représente le nuage supérieur électrisé, le nuage inférieur est figuré par le conducteur isolé B, et le paratonnerre par la pointe C. La foudre, si les distances relatives sont convenables, tombera sur le paratonnerre, puisque, dans ces conditions, l'étincelle éclate sur une pointe.

On peut se demander comment, à ce point de vue, doit être appréciée l'importance de chacune des conditions prescrites pour la construction d'un paratonnerre.

On a vu, par la remarque faite à la suite de l'*expérience* 1, que l'étincelle est moins intense sur une pointe

que sur une surface arrondie, substituée à la pointe dans les mêmes conditions; il conviendrait donc, alors même qu'on ne voudrait voir dans le paratonnerre qu'un instrument destiné à recevoir les coups de la foudre, d'adopter la terminaison en pointe et non la terminaison obtuse, puisque les coups qui atteindront le paratonnerre seront moins violents.

Pour se rendre compte de l'influence d'une communication imparfaite avec la terre, il y a à distinguer le cas où cette mauvaise communication est due à un défaut de conductibilité des matériaux que le fluide doit traverser, et celui d'une solution de continuité dans le conducteur.

Si le fluide trouve quelque difficulté pour se rendre au réservoir commun, il est probable que, toutes choses égales d'ailleurs, le paratonnerre sera moins exposé à être foudroyé, ou qu'il le sera moins fortement; car, dans l'*expérience* 1, la pointe communique bien avec le sol; mais ce n'est pas là un avantage, ce serait protéger le paratonnerre aux dépens de l'édifice; il n'est pas besoin de rappeler tous les dangers qui sont à craindre avec un tel paratonnerre. La mauvaise communication provient-elle d'une solution de continuité, que l'électricité puisse traverser sous forme d'étincelle, alors c'est une condition favorable aux coups foudroyants; en effet, en examinant la disposition de l'*expérience* 5, on conçoit qu'il peut en résulter des explosions qui sans cela n'auraient pas lieu.

Dans le cas où le paratonnerre présente une solution de continuité, on peut aussi chercher quelle en sera l'influence lorsqu'on écarte la condition de plusieurs nuages superposés, et qu'au-dessus du paratonnerre se trouve un seul nuage. Alors la partie du paratonnerre supérieure à l'interruption est assimilable à la pointe isolée de l'*expérience* 4; mais ici un des intervalles est très-petit par rapport à l'autre; ce qui, dans l'expérience faite avec la machine, ne permet pas d'obtenir d'étincelles; c'est aussi ce

qu'on a observé sur quelques paratonnerres : on y a vu des solutions de continuité traversées pendant toute la durée d'un orage par un trait de feu; mais il peut arriver qu'une interruption assez grande soit cause de la chute de la foudre sur un paratonnerre. Toutes ces considérations confirment la nécessité d'une bonne communication avec la terre.

Enfin l'*expérience* 6 montre que, si l'on diminue la longueur de la tige d'un paratonnerre, il peut être préservé de certains coups qui l'auraient atteint, et qui alors se portent sur d'autres objets. En effet, dans l'*expérience* 6, un faible déplacement suffit pour faire passer l'étincelle de la pointe au conducteur à surface arrondie. En diminuant la longueur de la tige du paratonnerre, on augmente la distance de sa pointe au nuage; cet éloignement peut suffire pour que l'influence du nuage sur un autre objet devienne prépondérante et que l'étincelle y éclate. Cela revient à dire qu'en diminuant la hauteur de la tige on restreint l'espace préservé par le paratonnerre, et montre aussi qu'un paratonnerre peut être frappé, alors qu'en son absence l'édifice qui le porte ne l'eût pas été.

FAIT OBSERVÉ AU CONTACT DE CERTAINS LIQUIDES DE TENSIONS SUPERFICIELLES TRÈS-DIFFÉRENTES;

PAR M. G. VAN DER MENSBRUGGHE,
Répétiteur à l'Université de Gand.

Chaque fois qu'un liquide à forte tension superficielle et contenant des gaz en dissolution est mis en contact avec un liquide à faible tension, il y a un dégagement plus ou moins prononcé des gaz dissous dans le premier liquide.

Ce principe, que je publie aujourd'hui pour prendre

date, mais que je me propose de vérifier en détail dans un Mémoire spécial, peut se démontrer par un très-grand nombre d'expériences. Provisoirement je n'en citerai que quelques-unes.

I. Il suffit d'introduire une gouttelette d'alcool ou d'éther dans de l'eau distillée remplissant à moitié un petit flacon de 3 à 4 centimètres de diamètre, et d'agiter le liquide, pour constater une vive effervescence après l'agitation; cette expérience a été décrite depuis longtemps par M. Duprez (1), mais sans explication. Il est impossible d'attribuer l'effervescence observée à de l'air introduit par l'agitation, puisque l'alcool ou l'éther seul et l'eau seule ne donnent à cet égard aucun résultat marqué.

L'expérience réussit de même avec la benzine, le sulfure de carbone, la créosote, l'essence de térébenthine, les huiles d'olive, de lavande, de lin, de colza, de pétrole, d'amande douce, etc. On n'a même qu'à agiter l'eau distillée, après y avoir plongé une baguette de verre portant des traces d'un corps gras quelconque, pour voir se produire nettement un dégagement de petites bulles de gaz.

Si le flacon contenant l'eau distillée n'est pas parfaitement débarrassé de toute matière grasse ou éthérée, il se forme bientôt de nombreuses bulles gazeuses aux points de la paroi intérieure où cette matière est attachée.

II. Une goutte d'huile qui s'étale à la surface de l'eau distillée produit un dégagement de petites bulles gazeuses qu'on observe aisément au microscope; ce dégagement est, selon moi, la vraie cause de la formation des *figures de cohésion*, comme les appelle M. Tomlinson, c'est-à-dire de la séparation de la lame étalée en une infinité de parties constituant d'abord une sorte de réseau, et se décomposant peu à peu en lentilles de moins en moins larges, jusqu'à ce

(1) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 1838. 1re série, t. V, p. 402.

que, le dégagement gazeux venant à cesser, les petites lentilles demeurent indéfiniment. J'ai pu suivre au microscope toutes les phases du phénomène, dues évidemment aux innombrables petites bulles gazeuses qui se dégagent au-dessous des lamelles.

L'expérience peut se faire avec toutes les huiles fixes ou volatiles, le sulfure de carbone, la créosote, l'esprit de bois, etc.

Quand une huile quelconque est maintenue en contact prolongé avec l'eau, on sait que la surface de séparation des deux liquides perd bientôt sa transparence. Ce fait si connu s'explique par le dégagement de très-petites bulles de gaz qui résinifient plus ou moins l'huile et qui la rendent impropre à se laisser traverser par la lumière.

III. On a observé depuis longtemps que l'eau entre d'autant plus difficilement en ébullition qu'elle est mieux débarrassée des gaz qu'elle tient en dissolution. Ce qui précède fait prévoir que si l'on mêle l'eau distillée avec de l'alcool, par exemple, on peut chasser une grande quantité des gaz dissous. C'est en effet ce que confirme une expérience récente de M. Kremers : ayant ajouté 1 partie d'esprit-de-vin à 3 parties d'eau et chauffé fortement, cet observateur a vu le point d'ébullition s'élever aisément à 109 degrés et même beaucoup au delà, à mesure que le liquide volatil s'était évaporé en plus forte proportion. Je regarde cette expérience comme une vérification bien curieuse de mon principe.

Les liquides à faible tension favorisent aussi bien le dégagement des bulles de vapeur que celui des bulles de gaz : c'est ce que démontrent des expériences frappantes de M. Tomlinson; ce physicien a observé que des corps gras empêchent les soubresauts, tandis que des corps solides parfaitement débarrassés de toute matière grasse ne produisent pas du tout le même effet.

IV. On sait que les mouvements browniens ou molécu-

laires se produisent avec le plus d'énergie dans un mélange d'eau distillée et d'un liquide volatil quelconque; dans ce cas, ces mouvements me paraissent être une conséquence très-simple de ma proposition générale. Quant à leur existence dans un liquide homogène, il s'agirait de savoir si les parcelles microscopiques dont on a vu les faibles trépidations, n'étaient pas plus ou moins grasses; dès lors ces parcelles devaient nécessairement donner lieu à un dégagement gazeux, et conséquemment changer de temps en temps de position. Si les corpuscules sont absolument purs, ils ne peuvent manifester les petits mouvements en question; aussi plusieurs observateurs ne sont jamais parvenus à constater les déplacements browniens dans un liquide homogène.

SUR UN ÉTAT PARTICULIER DES MOLÉCULES DE L'ÉTAIN;

PAR M. FRITZSCHE (1).

Le chef d'une maison de commerce me fit savoir, au mois de février 1868, qu'un certain nombre de blocs d'étain de Banca, déposés dans les magasins de la douane, s'y étaient détériorés. Je me souvenais vaguement que quelques années auparavant une quantité importante de boutons d'uniforme en étain, préparés pour les militaires et placés dans un magasin de la couronne, s'étaient complétement transformés; qu'au moment d'une inspection on avait trouvé à leur place une masse informe, et qu'une en-

(1) *Mémoires de l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg*, t. XV, n° 5. Cet état particulier de l'étain est celui que M. Bunsen désigne sous le nom d'*étain allotropique*. On a vu (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 59) qu'il a trouvé sa chaleur spécifique sensiblement égale à celle de l'étain ordinaire. (*Note du Rédacteur.*)

quête avait été entreprise sur ce fait inexplicable. Ne sachant pas quel avait été le résultat de cette enquête, j'examinai sur place l'étain détérioré, et je trouvai que, tandis qu'une partie des blocs avaient conservé leur aspect normal, une autre partie avaient subi une transformation plus ou moins complète. Dès l'abord, j'avais pensé que la cause de cette détérioration devait être attribuée à la rigueur extraordinaire du froid à Saint-Pétersbourg, pendant l'hiver 1867-1868, et je m'empressai, en conséquence, de prévenir la destruction complète de l'étain métamorphosé et de le placer dans des conditions où il pût être examiné attentivement. J'ai réussi, et le laboratoire de Chimie de l'Académie impériale des Sciences est maintenant en possession d'une quantité de ces matières, pesant plusieurs *pounds*.

J'ai communiqué les observations que j'ai faites sur cet étain à la classe de Physique et de Mathématiques de l'Académie dans la séance du 19 mars, et j'ai fait connaître la suite de mes expériences sur ce sujet à plusieurs savants étrangers, auxquels elles ont toujours paru entièrement nouvelles et d'un grand intérêt. De courtes Notes sur ce sujet ont paru dans divers journaux, entre autres dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* et dans les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft;* mais j'ajournai la communication plus étendue que je comptais faire à l'Académie, parce que je pensais avoir, pendant l'hiver de 1868-1869 à Saint-Pétersbourg, une température qui me permît d'entreprendre une série d'expériences. Cependant, autant le froid avait été rigoureux pendant l'hiver de 1867-1868, où, d'après les observations faites à l'Observatoire central de Physique, la température est descendue, le 14 (26) janvier, jusqu'à — 38 degrés C., autant celui de 1868-1869 fut doux, car la température la plus basse, observée pendant cette période, est de — 24 degrés C. le 10 (22) janvier, et l'étain, exposé à cette tempé-

rature pendant tout le temps, demeura sans aucun changement. Cela m'engagea, en mai 1869, à exposer mon étain à un froid artificiel capable de geler le mercure, et j'eus bientôt la satisfaction d'observer, dans la structure de l'échantillon soumis à cette épreuve, une transformation en tous points analogue à celle qu'on avait remarquée au printemps de 1868.

D'après les renseignements que je m'efforçai de recueillir pendant ce temps, pour savoir jusqu'à quel point ces changements de structure de l'étain pouvaient être connus par d'autres personnes, il me fut communiqué beaucoup d'exemples de cet accident.

Ainsi, dans une autre manufacture de ce pays, une provision d'étain de Banca avait subi, pendant l'hiver 1867-1868, la même transformation que celui dont je m'occupais, et le chef de cet établissement m'apprit que la détérioration de l'étain, sous l'influence d'une température très-basse, était un fait connu des employés des entrepôts d'étain, et que l'étain transformé par un froid excessif avait été nommé par eux *verstreubares zinn,* ce qui signifie *étain éparpillé.*

Le chef d'une fabrique de droguerie, de Moscou, me raconta, pendant un séjour qu'il fit ici, qu'il avait observé, nombre de fois, la détérioration de l'étain de Banca par le froid, pendant son séjour dans les foires d'hiver, à Irbit; que, dans ce cas, l'étain commençait par se gonfler, et que chacune des petites verrues produites par ce gonflement laissait échapper des gouttelettes qui, mises en contact avec des monnaies de cuivre blanc, demeuraient suspendues comme du vif-argent, ce qui était une preuve incontestable qu'une des propriétés de l'étain de Banca le rapprochait du mercure. Il était si persuadé de ce rapprochement qu'il ne supportait aucun doute sur ce sujet. Quelque invraisemblable que me parût cette supposition, je n'en jugeai pas moins utile de faire moi-même, et d'engager deux chimistes de mes amis à faire un examen attentif de l'étain à ce point

de vue. Nos recherches portèrent sur un échantillon de l'étain de Banca détérioré que je possédais encore, et sur de l'étain non transformé provenant du même bloc que ce dernier. Ces recherches, comme il était facile de le prévoir, ont donné un résultat absolument négatif, et l'on peut considérer comme prouvé que la présence du vif-argent, s'il s'en est réellement trouvé dans l'étain de Banca, n'est pas nécessaire en tous cas pour amener sa détérioration.

On me fit savoir aussi que les blocs d'étain de Banca présentent une coloration tantôt blanche et tantôt grise, et que l'étain blanc possède un son plus clair que le gris et ne se détériore jamais, tandis que le gris est très-sujet à cet accident. Celui qui me donnait ces renseignements ajoutait que, quand on refondait de l'étain détérioré, il ne se détériorait jamais une seconde fois; que l'étain était plus ou moins dur, et que plus il était mou, plus il se détériorait aisément, tandis que les blocs d'étain dont les angles étaient très-aigus étaient beaucoup moins sujets à la détérioration que ceux dont les angles étaient émoussés. De tous ces renseignements, le seul que j'aie pu mettre à l'épreuve est celui qui concerne la refonte de l'étain; j'ai fait refondre l'étain détérioré, et, après qu'il a eu repris son aspect ordinaire, je l'ai placé sous l'influence du froid artificiel, et il s'est de nouveau détérioré. Je donne cependant ici toutes les communications qui m'ont été faites sur ce sujet dans l'espérance qu'elles fourniront peu-têtre l'occasion de nouvelles expériences.

Après cette introduction historique, je passe à la description de l'état dans lequel je trouvai l'étain transformé. Tandis qu'une partie des blocs étaient intacts, d'autres avaient subi une transformation plus ou moins profonde. Ces derniers étaient devenus cassants, non-seulement dans quelques parties isolées de leur surface, ce qui se manifestait immédiatement, car la surface était boursoufflée et soulevée, mais les parties plus ou moins profondes du bloc

avaient subi des altérations encore plus considérables. D'autres blocs avaient entièrement perdu leur brillant métallique et présentaient, dans toute leur masse, un aspect mat, une structure radiée et un état aigre. D'autres, enfin, montraient, seulement à la surface, une structure cristalline, tandis qu'ils avaient encore à l'intérieur leur nature métallique, ce qu'on reconnaissait aisément en les sciant. Les blocs qui étaient entièrement détériorés offraient par place un aspect granuleux ou sableux; d'autres parties tenaient encore ensemble par morceaux filamenteux, de différentes dimensions, jusqu'à la grosseur du poing.

La *fig.* 1 de la *Pl. I* reproduit un morceau d'un de ces derniers blocs, dans lequel on voit que la structure dure se poursuit en différentes directions. On reconnaît clairement comment cette altération a commencé, en examinant attentivement un morceau d'étain soumis au froid artificiel, tel que le représente la *fig.* 4. On voit dans cet échantillon que l'action du froid agit d'abord sur certains points en faisant soulever des mamelons qui, écartant la partie durcie, permettent à la transformation de pénétrer plus loin.

Quand les expansions de deux centres de ce genre se rencontrent, il se forme, sur la limite, des fissures par lesquelles la séparation se fait aisément, et il se fait à la surface des excroissances tout à fait irrégulières et rudes, qui sont représentées en *a* dans les *fig.* 1 et 2, et qui forment une sorte de mosaïque.

La structure colonnaire, ou comme cristallisée de l'étain détérioré, se fait voir encore mieux dans la *fig.* 3. Celle-ci représente une partie d'un bloc d'étain métamorphosé, dont la surface est seule recouverte de ces sortes *d'aiguilles cristallisées*, tandis que l'intérieur est resté en grande partie intact. Je crois pouvoir dire que la structure clairement cristallisée est la conséquence d'une altération très-lente, causée par la présence prolongée de l'échantillon dans une atmosphère précisément assez froide pour produire un commencement de transformation.

Toutes ces parties, qui présentent la figure d'aiguilles, ont, au premier coup d'œil, tout à fait l'apparence d'une cristallisation; cependant, en les examinant à la loupe, et même avec un fort microscope, je n'ai pu y découvrir que quelques petits fragments isolés offrant réellement, et sans laisser de doute, les caractères d'une surface cristallisée. Il me semble, pourtant, qu'on peut supposer que l'étain altéré constitue une sorte de corps cristallisé.

La coloration grise qui, à des degrés plus ou moins foncés, se répand sur l'étain attaqué par le froid et lui enlève le brillant métallique, se transforme d'une manière surprenante, sous l'influence de la chaleur. Lorsque l'on trempe le métal dans de l'eau chaude, on voit la couleur gris foncé pâlir rapidement et se rapprocher, peu à peu, de la coloration naturelle de l'étain; peu importe que la chaleur soit humide ou sèche, et qu'elle soit produite par l'eau elle-même ou par la vapeur, le changement de couleur a lieu sous l'influence de la chaleur, quelle qu'en soit la source. Ayant rempli un vase bouché d'étain réduit en poussière d'un gris foncé, je l'échauffai dans un bain d'eau chaude. Il prit une couleur beaucoup plus claire; mais je remarquai, en même temps, une réduction sensible dans le volume de la matière.. Je remplis alors deux vases clos, de dimension égale, avec cette même poudre que j'y tassai autant que possible, en agitant les vases. Ayant chauffé l'un des deux, tandis que l'autre restait froid, je vis que la diminution du volume de l'étain chauffé était très-marquée. L'étain, dont le volume avait été réduit et dont la coloration avait blanchi, fut amené à la température de la congélation du mercure, et ce fut avec un grand intérêt que je le vis reprendre sa couleur sombre. En même temps, la poudre, qui se laissait auparavant verser aisément hors du tube dans lequel elle avait subi le refroidissement, n'en sortait plus, lorsqu'on le retournait. Ceci était incontestablement la conséquence de l'augmentation de volume qui comprimait

les grains les uns contre les autres et les empêchait de glisser aussi aisément. Je dois rester responsable des preuves données du changement alternatif du poids spécifique par l'échauffement ou le refroidissement, car il contredit une théorie nette et précise, que je n'avais moi-même pas entrepris de combattre jusqu'à présent. Une des difficultés principales de cette recherche est la présence d'une grande quantité de bulles d'air, introduites dans la poudre d'étain par nombre de petites crevasses très-fines qui en sont remplies, ce qui occasionne l'altération spontanée de l'étain, même dans des espaces clos et privés d'air.

Si l'on chauffe l'étain ainsi altéré, jusqu'à le faire fondre, il en reste une partie assez considérable sous forme de matière oxydée que l'on peut considérer comme le produit de l'action de l'air très-divisé qu'il contient. L'étain fondu prend, en se refroidissant, l'aspect de l'étain ordinaire, et si on le soumet à une température trop froide, il s'altère de nouveau, comme précédemment, à moins qu'en le fondant on ne l'ait associé à quelque autre métal. Le mélange d'un métal étranger semble, en effet, prévenir, jusqu'à un certain point, l'altération de l'étain. Aussi l'étain anglais de Stangen, qui passe pour moins pur que celui de Banca, a-t-il résisté plus longtemps, dans mes expériences, à un froid qui amenait la détérioration de l'étain de Banca. Un fondeur d'étain de ce pays, qui fabrique des poteries d'étain pour le Gouvernement, m'a dit qu'il préférait l'étain de Stangen à celui de Banca, parce qu'il ne se détériorait pas.

Outre l'étain anglais de Stangen, il y a celui que l'on nomme *grain-tin,* dont j'ai reçu un échantillon d'Angleterre, où il vaut, comme on sait, 15 pour 100 plus cher que l'étain ordinaire. Le *grain-tin* est tiré du minerai d'étain le plus pur, et pour rendre sa pureté plus apparente, il subit une manipulation bien connue. Quand cet étain est fondu, on le laisse un peu refroidir dans des vases qui

ont la forme d'une demi-sphère, et qui en contiennent de 200 à 300 pfd. Avant qu'il soit descendu à la température de l'eau bouillante, on le laisse tomber d'une hauteur d'au moins 20 pieds, sur une surface dallée de pierre, ce qui fait prendre aux fragments la forme colonnaire rappelant beaucoup celle d'une formation basaltique. Cet étain possède toutes les propriétés ordinaires du métal pur; il est brillant, sans la moindre aigreur, et rend le cri bien connu de l'étain, quand on le plie, de sorte qu'il ne peut pas se confondre avec de l'étain altéré. La *fig.* 5 représente un morceau de cet étain, dont les parties sont difficiles à séparer, mais présentent des dimensions plus volumineuses que celles de l'étain détérioré. Quand l'étain en grains est soumis à une basse température, il s'altère, du reste, comme l'étain de Banca (1).

Il a été observé qu'une altération analogue à celle qui nous occupe se produisait quelquefois dans l'étain contenant du plomb. C.-L. Erdmann a publié une Note sur ce sujet, dans le *Journal de Chimie pratique,* et comme il a bien voulu me céder un échantillon qu'il conservait et qui provient d'un tuyau d'orgue, j'en ai fait faire une photographie, qui est très-exactement reproduite par la *fig.* 6. Je ferai seulement remarquer que ce morceau, qui était altéré dans sa structure, contenait, d'après les recherches de Erdmann, $\frac{3}{7}$ pour 100 de plomb. Il présentait la même couleur grise que l'étain pur *transformé en aiguilles,* que j'ai décrit, et il prenait, comme ce dernier, une teinte plus claire, sous l'influence de la chaleur. Les fragments altérés semblaient cependant moins divisés et moins friables.

Je dois encore faire observer qu'il se trouve dans le centre des blocs d'étain de Banca des cavités de quelque importance. Ayant d'abord remarqué ces cavités dans des blocs altérés, je crus qu'elles étaient causées par la détérioration, car je ne pouvais me figurer qu'un bloc en bon état pût contenir une cavité de 100 centimètres cubes comme celle

que j'apercevais; mais je reconnus ensuite que des cavités de même nature existaient dans les blocs dont la surface seule était attaquée et même dans ceux qui n'avaient souffert aucune avarie. Ces cavités n'ont donc point de rapport avec la détérioration. En fendant plusieurs blocs, soit dans le sens horizontal, soit dans le sens perpendiculaire à la place sur laquelle ils reposaient au moment où ils avaient subi l'action du froid, j'y trouvai, non-seulement des cavités de différentes dimensions, mais je remarquai une différence entre la structure de la surface de la paroi latérale et celle de la surface supérieure d'abord, et avec le côté horizontal. Beaucoup de ces cavités présentaient la figure reproduite ici, et les étranglements et les sinuosités des côtés étaient entièrement lisses, tandis que les parties planes qui recouvraient les cavités en dessus présentaient un aspect granuleux qui était sans doute causé par une cristallisation incomplète. Dans beaucoup de cas, ces cavités n'avaient aucune communication avec l'air extérieur, mais je ne pus m'assurer si elles contenaient de l'air. Je crois qu'elles doivent leur existence au resserrement du métal par sa solidification et à la présence de l'air qui se trouve répandu dans l'étain fondu comme dans l'eau et qui est chassé au moment de la solidification de l'étain, comme il l'est de l'eau, au moment où elle gèle; seulement le phénomène prend une autre forme, parce que la solidification de l'étain est beaucoup plus rapide que la congélation de l'eau. Il reste là une série d'expériences intéressantes à faire.

Depuis que ce qui précède a été écrit, j'ai vu que l'étain de Banca s'altère, même à un degré bien moins bas que celui de la congélation du mercure. J'avais laissé, depuis le commencement de l'hiver (1870), quelques blocs sciés d'étain de Banca, exposés à la gelée, et du 24 janvier (5 février) jusqu'au 25 février (9 mars), période pendant laquelle nous eûmes — 30 degrés C., ils ne manifestèrent aucun change-

ment appréciable. Cependant, lorsque je les examinai ensuite attentivement, j'y remarquai d'assez nombreuses boursoufflures mamelonnées, visibles à l'œil nu, et ces soulèvements ne pouvaient s'être produits que pendant la dernière quinzaine, où le froid n'était descendu qu'une fois à — 13°,8 C.

En outre, dans la maison de commerce d'où provenait ce bloc, on avait observé, au même moment, un accident analogue sur un des blocs restés en magasin, qui présentait, en effet, un commencement d'altération, tandis que ceux qui étaient placés dans son voisinage n'avaient souffert en aucune façon. Il est nécessaire d'approfondir encore ces recherches pour éclaircir plus complétement de tels faits.

Explication de la Planche I.

Fig. 1. Bloc d'étain de Banca, ayant souffert une altération profonde dans son état moléculaire; *aa* représentent les surfaces déchirées en mosaïque.

Fig. 2. L'une des faces postérieures du morceau représenté *fig.* 1.

Fig. 3. Portion d'un bloc d'étain de Banca, détérioré seulement à l'extérieur, et à l'intérieur duquel le métal est demeuré intact, tandis que la surface s'est transformée en aiguilles.

Fig. 4. Fragment d'étain de Banca, altéré par le froid artificiel à la température de la congélation du mercure, et dans lequel les soulèvements mamelonnés, ayant pris la forme d'aiguilles, se distinguent aisément des portions demeurées métalliques. Pendant la formation de ces mamelons, l'étain non altéré, malgré son épaisseur assez grande, a été souvent tordu, de sorte qu'il a dû se produire un développement de force important au moment du changement de structure.

Fig. 5. Un morceau de *grain-tin*.

Fig. 6. La table mince d'un tuyau d'orgue qui a été décrite par O.-A. Erdmann.

Toutes ces figures sont représentées en grandeur naturelle.

SUR LES GLYCOLS AROMATIQUES ;

PAR M. ÉD. GRIMAUX.

En 1856, M. Wurtz découvrit les glycols et démontra que ces corps jouent le rôle d'alcools diatomiques, fonction nouvelle alors. Il ne laissa aucun point de leur histoire dans l'ombre, et décrivit non-seulement les éthers, les anhydrides, les produits d'oxydation des glycols, mais encore les ammoniaques oxygénées, si importantes par leur constitution, qui doivent conduire à la reproduction des alcaloïdes naturels, et qui, entre les mains de M. Wurtz lui-même, ont amené déjà la synthèse de la névrine. Depuis cette époque, il a été ajouté peu de faits à l'histoire des glycols; M. Wurtz a décrit l'hexylglycol et son isomère, le dihydrate de diallyle; M. Clermont a étudié l'octylglycol, et M. Carius a montré que les hydrocarbures diatomiques, en fixant l'acide hypochloreux, fournissent des éthers monochlorhydriques de glycols.

Néanmoins, on est arrivé à mieux connaître les alcools diatomiques, grâce aux découvertes exécutées dans d'autres séries. Les notions d'alcools primaires, secondaires, tertiaires, amenées par les découvertes de MM. Friedel, Boutlerow, Kolbe, et transportées aux glycols, l'étude plus approfondie des hydrocarbures générateurs, ont rendu compte de faits observés avec soin par M. Wurtz, mais dont on ne pouvait pas alors trouver d'explication suffisante, tels que la relation des points d'ébullition des glycols et leur différence de transformation sous l'influence des agents d'oxydation.

L'étude de la constitution intime des glycols et leur classification en primaires ou normaux, primaires-secondaires, secondaires-tertiaires, etc., ont montré qu'ils appartiennent à des séries homologues différentes, et fait prévoir les propriétés des termes à découvrir. Ces spéculations théoriques ont trouvé leur confirmation dans la découverte toute récente du propylglycol normal, correspondant à l'acide malonique, et du butylglycol normal, correspondant à l'acide succinique.

Mais, si les alcools diatomiques de la série grasse ont été l'objet de découvertes si nombreuses, il n'en est pas de même de ceux de la série aromatique. Cependant, dès l'époque où M. Wurtz fit connaître le glycol éthylénique, on chercha à obtenir des composés du même ordre dans la série aromatique.

M. Limpricht et M. Wicke considérèrent le chlorobenzol $C^7H^6Cl^2$, dérivé de l'hydrure de benzoyle, comme un chlorure d'hydrocarbure diatomique analogue au chlorure d'éthylène. En traitant le chlorobenzol par l'acétate d'argent ou par l'éthylate de sodium, ils obtinrent des composés de la formule $C^7H^6\left\{\begin{matrix}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{matrix}\right.$ et $C^7H^6\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OC^2H^5\end{matrix}\right.$, et les regardèrent comme de véritables éthers d'un benzoglycol $C^7H^8O^2$, analogues au glycol diacétique ou diéthylique. Mais quand on saponifia ces éthers, on n'obtint que de l'eau et de l'hydrure de benzoyle, et on fut obligé de reconnaître qu'ils se rapprochent, non des éthers du glycol, mais des isomères de ces derniers, que fournit l'aldéhyde ordinaire.

Le corps $C^7H^6(OC^2H^5)^2$ est l'acétal de la série benzoïque, et le composé $C^7H^6(OC^2H^3O)^2$ est le correspondant du diacétate d'éthylidène $C^2H^6(OC^2H^3O)$ obtenu par M. Geuther, en chauffant l'aldéhyde avec l'anhydride acétique.

L'examen de la formule de structure de ces composés

acétiques montre qu'ils sont constitués de la même manière

$$CH^3\,CH\begin{cases}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{cases} \qquad C^6H^5\,CH\begin{cases}OC^2H^3O\\OC^2H^3O\end{cases}$$

Diacétate d'éthylidène. Diacétate de benzylène.

et comme, par leur saponification, on n'obtient pas les hydrates correspondants

$$CH^6\,CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases}, \qquad C^6H^5\,CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases},$$

on admet que deux groupes OH ne peuvent être fixés à un même atome de carbone, et que, dans les réactions où de telles combinaisons tendent à se produire, elles se dédoublent en aldéhyde et en eau; de même, on ne réussit pas à obtenir le glycol méthylénique, car le diacétate de méthylène se dédouble par la saponification en eau et en aldéhyde formique, qui elle-même, sous l'influence de l'alcali employé, passe à l'état de formiate (1).

Si l'on reconnut que les dérivés du chlorobenzol ne sont pas des éthers d'alcools diatomiques, on crut cependant pouvoir ranger dans les glycols aromatiques la saligénine $C^7H^8O^2$, à cause de sa transformation en acide salicylique, et l'alcool anisique $C^8H^{10}O^2$, découvert par MM. Cannizaro et Rossi. Mais une étude plus approfondie de ces corps montra qu'on s'était laissé abuser par un ensemble insuffisant de réactions. Des recherches ultérieures ont montré que la saligénine, tout en étant diatomique, n'est pas deux fois alcool, ainsi que le sont les glycols, mais qu'elle représente

(1) Il n'est pas absolument vrai que deux oxhydriles ne peuvent être fixés à un même atome de carbone. L'expérience nous montre jusqu'à présent que les hydrates d'aldéhydes ne sont pas stables, mais cette stabilité existe dans d'autres cas, et l'on connaît des hydrates d'aldéhydes substituées; tel est l'hydrate de chloral ou glycol éthylidénique trichloré $CCl^3,CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$.

une fonction mixte, moitié phénol, moitié alcool, et qu'on peut pour cette raison l'appeler *alphénol*. Quant à l'alcool anisique, il est l'éther méthylique d'un alphénol non encore isolé, se rattachant à l'acide paraoxybenzoïque, comme la saligénine se rattache à l'acide salicylique; le groupe méthylique y est substitué à l'hydrogène du côté phénol de la molécule :

$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CH^2OH\end{matrix}\right.$ — Alphénol paroxybenzoïque.

$C^6H^4\left\{\begin{matrix}OCH^3\\CH^2OH\end{matrix}\right.$ — Alcool anisique.

Aussi les réactions de l'alcool anisique renfermant un groupe CH^2OH sont celles d'un alcool monoatomique.

Le premier glycol qui ait été obtenu dans la série aromatique est l'hydrobenzoïne de M. Zinin, $C^{14}H^{14}O^2$, préparée par l'action de l'hydrogène naissant sur l'hydrure de benzoyle. Mais sa fonction de glycol a été méconnue jusqu'au jour où je l'ai signalée comme le glycol stilbénique, présentant, avec le stilbène de Laurent, le bromure de stilbène, le benzyle, la désoxybenzoïne, les mêmes relations que le glycol avec l'éthylène, le bromure d'éthylène, le glyoxal et l'oxyde d'éthylène (1).

C^2H^4	$C^2H^4Br^2$	$C^2H^4(OH)^2$	C^2H^4O
Éthylène.	Bromure d'éthylène.	Glycol.	Oxyde d'éthylène.

$C^{14}H^{12}$	$C^{14}H^{12}Br^2$	$C^{14}H^{12}(OH)^2$	$C^{14}H^{12}O$
Stilbène.	Bromure de stilbène.	Hydrobenzoïne (glycol stilbénique).	Désoxybenzoïne (oxyde de stilbène).

J'ai indiqué en même temps que l'hydrobenzoïne est un glycol secondaire, intermédiaire entre le glycol éthylénique

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1867, t. XVII, p. 378.

et la pinacone

CH^2OH $\|\|$ CH^2OH	$CH(C^6H^5)OH$ $\|$ $CH(C^6H^5)OH$	$C(CH^3)^2OH$ $\|$ $C(CH^3)^2OH$
Glycol éthylénique (glycol primaire).	Glycol stilbénique (glycol secondaire).	Pinacone (glycol tertiaire).

La benzoïne se présentait alors comme la première aldéhyde du glycol stilbénique

$$\begin{matrix} CH(C^6H^5)OH \\ | \\ CO(C^6H^5). \end{matrix}$$

Ces vues théoriques furent confirmées bientôt après; je parvins à hydrogéner la benzoïne et à la transformer en hydrobenzoïne.

D'autre part, MM. Limpricht et Schwanert obtenaient le glycol stilbénique avec le bromure de stilbène et l'acétate d'argent, par le procédé dû à M. Wurtz pour l'obtention des alcools diatomiques (1).

Ce procédé ne peut pas être généralisé dans la série aromatique. Jusqu'à présent, on ne connaît dans cette série que deux hydrocarbures diatomiques, fixant deux atomes de brome ou de chlore : le stilbène $C^{14}H^{12}$, qui ne donne qu'un glycol secondaire, le glycol stilbénique, et le cinnamène ou styrolène C^8H^8 (2). Il faut donc avoir recours à un autre procédé, qui ne pouvait être découvert

(1) Après avoir admis l'identité de leur glycol stilbénique avec l'hydrobenzoïne, MM. Limpricht et Schwanert regardent aujourd'hui ces corps comme isomériques, quoique tous deux, par oxydation, fournissent de la benzoïne. Cette isomérie ne nous semble pas suffisamment prouvée.

(2) En traitant le bromure de cinnamène par l'acétate d'argent, M. Cannizaro n'a pu enlever qu'une partie du brome et n'a pas réussi à obtenir le diacétate correspondant. J'ai aussi essayé de saponifier le bromure de cinnamène par l'eau à 180 degrés; la réaction est complexe; il se forme plusieurs corps, dont l'un est soluble dans l'eau et qui pourrait bien être le glycol cinnaménique, mais je n'avais à ma disposition que de petites quantités de bromure de cinnamène, et je n'ai pu encore reprendre ces recherches.

qu'à la suite des nombreuses recherches entreprises sur les hydrocarbures, et suscitées par la théorie des combinaisons aromatiques de M. Kekulé.

On sait que les hydrocarbures aromatiques représentent tous de la benzine, dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des radicaux alcooliques. Lorsqu'on traite un de ces hydrocarbures, le toluène ou méthylbenzine, par exemple, par le chlore ou le brome, le produit de la réaction est différent, suivant qu'elle a lieu à froid ou à la température de l'ébullition. Dans le premier cas, le chlore ou le brome se substitue à l'hydrogène du résidu de la benzine, et l'on obtient un composé chloré ou bromé présentant la stabilité des dérivés de la benzine. Dans le second cas, la substitution a lieu dans les groupes alcooliques, et le dérivé chloré ainsi obtenu possède toutes les propriétés d'un véritable éther chlorhydrique :

$C^6 H^4 Cl.CH^3$	$C^6 H^5 CH^2 Cl$
Toluène chloré.	Chlorure de benzoyle.

Il y avait donc à voir si la substitution de deux atomes de chlore dans les groupes alcooliques des hydrocarbures aromatiques, substitution opérée à la température de l'ébullition, ne fournirait pas un chlorure ayant les mêmes réactions que le chlorure d'éthylène. Comme le toluène $C^6 H^5 CH^3$, ne renfermant qu'un groupe CH^3, ne peut pas plus fournir de glycol que l'hydrure de méthyle, il fallait donc s'adresser à son homologue, le xylène ou diméthylbenzine :

$$C^8 H^{10} = C^6 H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} \right.$$

Déjà, en 1867 (1), M. Lauth et moi, nous avions obtenu un dérivé bichloré $C^8 H^8 Cl^2$ bien cristallisé, en traitant le

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 1867, t. VII, p. 233.

xylène du goudron de houille par le chlore à 140 degrés. Le chlore devait s'y trouver substitué à l'hydrogène des groupes CH^3; mais les deux atomes de chlore étaient-ils substitués à l'hydrogène d'un seul méthyle, ou s'étaient-ils partagés entre les deux? en d'autres termes, ce dérivé bichloré était-il représenté par la formule $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CHCl^2\\CH^3\end{matrix}\right.$, qui en faisait un chlorure analogue au chlorure d'éthylidène, et correspondant à l'aldéhyde toluique, ou par la formule $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\right.$, qui en faisait l'éther dichlorhydrique d'un glycol?

Pour choisir entre ces deux formules, il était impossible de se baser sur aucune analogie. Si, d'une part, le chlorure d'éthyle chloré $\begin{matrix}CH^3\\CHCl^2\end{matrix}$ diffère du chlorure d'éthylène, d'autre part le chlorure de propyle chloré est identique avec le chlorure de propylène et est représenté par la formule

$$\begin{matrix}CH^3\\|\\CHCl.\\|\\CH^2Cl\end{matrix}$$ (Schorlemmer.)

L'expérience seule pouvait prononcer; elle a montré qu'il fallait choisir la formule $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\right.$, et que le dérivé bichloré du xylène obtenu à l'ébullition est l'éther dichlorhydrique d'un glycol.

Ce xylène bichloré ne se forme jamais qu'en petite quantité par l'action du chlore sur le xylène ordinaire. Malgré de nombreuses tentatives, en variant de différentes manières les conditions de l'expérience, on ne réussit pas à avoir des rendements satisfaisants; la majeure partie des produits de la réaction consiste surtout en chlorures huileux.

M. Fittig ayant montré que le xylène du goudron de houille n'est pas un corps homogène, mais un mélange de deux carbures isomériques, de la formule C^8H^{10}, l'isoxylène (90 pour 100 environ) et le méthyltoluène (10 pour 100), j'ai supposé que le dérivé bichloré obtenu par M. Lauth et moi dérivait du méthyltoluène, ce qui expliquait la faible proportion de chlorure solide fournie par le xylène ordinaire. L'expérience a vérifié cette supposition : le xylène bichloré et ses dérivés fournissent par oxydation de l'acide téréphtalique, comme le méthyltoluène synthétique, et il se produit facilement par l'action du chlore, à 140 degrés, sur le méthyltoluène préparé avec le toluène bromé, l'iodure de méthyle et le sodium.

Comme le méthyltoluène, traité par les oxydants ménagés, fournit l'acide toluique de Noad, correspondant à l'alcool tollylique de Cannizzaro, j'ai appelé le glycol du méthyltoluène *glycol tollylénique*, désignant sous le nom de *tollylène* l'hydrocarbure non encore isolé

$$C^8H^8 = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2 \\ CH^2 \end{matrix} \right.$$

Entre l'alcool tollylique et le glycol tollylénique, les relations sont les mêmes qu'entre l'alcool éthylique et le glycol éthylénique.

GLYCOL TOLLYLÉNIQUE.

Le glycol tollylénique, $C^8H^{10}O^2 = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2, OH \\ CH^2, OH' \end{matrix} \right.$ s'obtient par la saponification du chlorure ou du bromure de tollylène avec l'eau, en vases clos, à 170 et 180 degrés. En employant 1 partie de chlorure ou de bromure, et 30 parties d'eau, la saponification est complète au bout de deux ou trois heures. La liqueur entièrement limpide renferme en solution de l'acide chlorhydrique et du glycol tollylénique.

On ne peut séparer le glycol tollylénique en concentrant cette solution au bain-marie; car à mesure qu'elle devient plus riche en acide chlorhydrique, celui-ci réagit sur le glycol en régénérant du chlorure de tollylène, et le produit de l'évaporation n'est plus entièrement soluble dans l'eau. Par l'évaporation spontanée du liquide, à la température ordinaire, on obtient le glycol tollylénique sous forme d'aiguilles opaques, qu'on lave avec quelques gouttes d'eau froide, que l'on comprime et que l'on dessèche au-dessus de l'acide sulfurique. Mais, dans ces conditions, le glycol tollylénique renferme encore quelques traces d'acide chlorhydrique qui abaissent la teneur en carbone, ainsi que le montre l'analyse suivante :

Matière, 0,2135. Acide carbonique, 0,537. Eau, 0,1395.

Trouvé.	Calculé $C^4H^{10}O^2$.
C = 68,59	C = 69,56
H = 7,26	H = 7,24

Pour obtenir le glycol tout à fait pur, on concentre la solution aqueuse, on la sature par du carbonate de potasse, on agite la solution avec de l'éther, on chasse l'éther par la distillation, on reprend le résidu par l'eau distillée bouillante, on filtre la solution aqueuse sur un filtre mouillé, et on l'abandonne à cristallisation dans le vide. Ainsi obtenu, le glycol tollylénique a donné à l'analyse les résultats suivants :

Matière, 0,3455. Acide carbonique, 0,775. Eau, 0,2255.

Trouvé.	Calculé $C^4H^{10}O^2$.
C = 69,27	C = 69,56
H = 7,25	H = 7,24
	O = 25,20
	100,00

Le glycol tollylénique, obtenu par l'évaporation de la

solution aqueuse, se présente sous l'aspect d'aiguilles blanches et opaques entrelacées; il fond à 112, 113 degrés, et il est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, il fournit de l'acide téréphtalique $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\CO^2H\end{matrix}\right.$. On reconnaît facilement l'acide téréphtalique à son aspect, son insolubilité, sa transformation en éther méthylique ou éthylique, tous les deux cristallisés. En effet, l'acide téréphtalique se présente comme une poudre blanche, insoluble dans les solvants neutres, soluble dans les alcalis, et lorsqu'on le chauffe avec un peu de perchlorure de phosphore, qu'au produit de la réaction on ajoute un peu d'alcool méthylique, puis de l'eau, et finalement qu'on agite le tout avec de l'éther, celui-ci abandonne par l'évaporation de grands cristaux de téréphtalate de méthyle, fusibles à 140 degrés. En opérant de même avec l'alcool ordinaire, on obtient le téréphtalate d'éthyle, fusible à 44 degrés. Ces réactions permettent de caractériser de petites quantités d'acide téréphtalique (1).

Lorsqu'on chauffe le glycol tollylénique en solution aqueuse avec un grand excès d'acide chlorhydrique, bientôt la solution devient trouble, et il passe à la distillation, entraîné par les vapeurs d'eau, un liquide huileux, qui ne tarde pas à se solidifier et qui n'est autre que du chlorure de tollylène $C^8H^8Cl^2$. L'identité de ce corps avec le chlorure de tollylène produit par l'action du chlore sur le méthyltoluène a été mise hors de doute par l'examen du point de fusion, la forme cristalline, la solubilité et le dosage du chlore.

Cette réaction différentie le glycol tollylénique du glycol éthylénique, qui, pour se transformer en chlorure d'éthylène, exige l'emploi du perchlorure de phosphore.

(1) OUDEMANS, *Zeitschrift für Chemie* [2], t. V, p. 86.

L'acide chlorhydrique agit à l'ébullition sur le glycol tollylénique presque aussi rapidement qu'il le ferait sur un hydrate métallique, et cette action est comparable à celle de l'acide chlorhydrique sur l'hydrate de plomb

$$Pb\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2HCl = PbCl^2 + 2H^2O$$

$$C^8H^8\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + 2HCl = C^8H^8Cl^2 + 2H^2O.$$

C'est un nouveau fait à l'appui des vues émises par M. Wurtz, lors de la découverte des glycols, qu'il considéra à juste titre comme un lien nouveau entre la Chimie minérale et la Chimie organique.

En distillant le glycol tollylénique avec une solution d'acide bromhydrique, on obtient de même le bromure de tollylène; avec l'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés, on obtient également de l'iodure de tollylène; celui-ci passe plus difficilement à la distillation avec les vapeurs d'eau que le chlorure et le bromure.

ÉTHERS TOLLYLÉNIQUES.

Chlorure de tollylène (*xylène bichloré, méthyltoluène bichloré*) $C^8H^8Cl^2 = C^6H^4\begin{cases}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{cases}$. — Ce composé, déjà décrit par MM. Lauth et Grimaux, est le point de départ des composés tollyléniques.

On l'a obtenu par l'action du chlore sur le xylène du goudron de houille, en faisant arriver le gaz dans les vapeurs de xylène maintenu au bain d'huile entre 140 et 150 degrés. On continue l'action du chlore jusqu'à ce que le produit ne commence à distiller qu'à 230 degrés environ. On distille en recueillant de 10 degrés en 10 degrés, jusqu'à 260 degrés, et l'on refroidit fortement le produit de la distillation.

Les portions qui ont passé entre 250 et 260 degrés se remplissent rapidement de cristaux. Lorsque celles qui ont distillé entre 230 et 250 degrés ne fournissent pas de produit solide par le refroidissement, on les soumet à une nouvelle distillation fractionnée, de manière à éloigner les parties les plus volatiles, qui passent avant 235 degrés; on refroidit le liquide qui a distillé entre 235 et 250 degrés, et qui ne tarde pas à se prendre en masse. Les cristaux sont séparés par une filtration rapide dans un entonnoir entouré de glace, purifiés par compression, et recristallisés dans l'alcool bouillant.

Comme ce chlorure prend naissance aux dépens des petites quantités de méthyltoluène que renferme le xylène de goudron de houille, le rendement est très-faible; 300 grammes de xylène m'ont fourni seulement 30 grammes de chlorure de tollylène.

Il se prépare plus facilement avec le méthyltoluène synthétique; il suffit de traiter cet hydrocarbure par une quantité convenable de chlore, à 140, 150 degrés, et de distiller le produit de la réaction. Les portions qui passent au dessus de 230 degrés se solidifient immédiatement dans le col de la cornue ; on les purifie par compression et cristallisation dans l'alcool bouillant.

Le chlorure de tollylène se forme également, ainsi qu'il a été dit plus haut, par la distillation du glycol tollylénique avec une solution d'acide chlorhydrique, et est entraîné dans le récipient par les vapeurs d'eau.

Sa composition a été établie d'après les analyses suivantes : le dosage du carbone et de l'hydrogène se rapporte au chlorure préparé avec le xylène; le dosage du chlore a été fait sur le produit obtenu avec le glycol et l'acide chlorhydrique.

0,1625 de matière ont donné 0,325 d'acide carbonique et 0,672 d'eau.

0,3014 de matière ont donné 0,49 de chlorure d'argent.

I	II	Calculé $C^{9}H^{8}Cl^{2}$
C = 54,45	»	C = 54,85
H = 4,95	»	H = 4,57
Cl = »	40,21	Cl = 40,58

Le chlorure de tollylène est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme; il se sépare d'une solution alcoolique bouillante sous forme de paillettes légères. Lorsqu'on abandonne à l'évaporation lente sa solution dans le chloroforme, ou dans un mélange d'alcool et d'éther, il se dépose lentement sous forme de cristaux transparents, durs, assez volumineux, dont M. Friedel a bien voulu déterminer la forme cristalline. Les cristaux appartiennent au type clinorhombique. Ils se présentent sous la forme de lamelles, souvent très-minces, ou de cristaux d'une certaine épaisseur, dans lesquels la base p domine, accompagnée des faces m, h^{1}. Les faces sont brillantes, mais pas très-planes. L'angle du prisme mm est de 48 degrés environ, $ph^{1} = 99^{\circ}20'$, $pm = 93^{\circ}37'$, $mh^{1} = 114$ degrés. Il y a des clivages faciles parallèles à p et à h^{1}. Le plan des axes optiques est perpendiculaire au plan de symétrie. En inclinant sous le microscope polarisant les lamelles très-minces parallèles à p, on peut y voir l'origine des deux systèmes d'anneaux.

Il fond à 100 degrés et se prend, par le refroidissement, en une masse radiée; il distille avec décomposition partielle entre 240 et 245 degrés.

Il distille facilement avec les vapeurs d'eau, mais en subissant une légère décomposition, car l'eau prend une réaction acide et renferme de l'acide chlorhydrique; sa décomposition est complète, lorsqu'on le chauffe avec 30 fois son poids d'eau à la température de 180 degrés pendant quelques heures, et il se transforme entièrement en acide chlorhydrique et glycol tollylénique. Au-dessus de 200 degrés, l'eau le transforme en produits jaunes amorphes, ne

renfermant pas de chlore, insolubles dans tous les solvants et qui paraissent être des anhydrides de glycols tollyléniques condensés.

Il fait la double décomposition avec l'acétate et le benzoate de soude en solution alcoolique, et fournit le diacétate ou le monobenzoate de tollylène, qui sont décrits plus loin.

Oxydé par un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, il se transforme en acide téréphtalique, Maintenu pendant quelques heures en ébullition avec une solution aqueuse d'azotate d'argent, il donne du chlorure d'argent, et une substance acide soluble dans l'eau, qui n'a pas été obtenue en quantité suffisante pour l'étude.

L'acide azotique le transforme en un dérivé mononitré.

Soumis à l'action de la potasse alcoolique bouillante, il se comporte autrement que le chlorure d'éthylène; au lieu de perdre, comme celui-ci, les éléments de l'acide chlorhydrique, il fournit la monoéthyline $C^8H^8\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.$. Chauffé avec une solution aqueuse de potasse, il se convertit en une matière jaune, semblable à celle qu'il fournit par l'action de l'eau au-dessus de 200 degrés.

Chlorure de tollylène nitré $C^8H^7(AzO^2),Cl^2=C^8H^8(AzO^2)\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\CH^2Cl\end{matrix}\right.$. — On dissout le chlorure de tollylène dans quatre à cinq fois son poids d'acide azotique fumant, on précipite par l'eau, on lave le produit, on le fait dissoudre dans l'alcool, à la température de 30 degrés, et l'on refroidit la solution alcoolique à zéro; le chlorure de tollylène nitré se sépare sous forme de petites lames brillantes, fusibles à 35 degrés, restant facilement en surfusion.

Son odeur est agréable. Il est très-soluble dans l'éther, qui l'abandonne en gouttelettes huileuses, et se sépare à l'état d'une huile épaisse de sa solution dans l'alcool bouillant.

0,630 de matière ont donné 1,0115 d'acide carbonique et 0,188 d'eau.

Trouvé.	Calculé $C^4H^7(AzO^2)Cl^2$.
C = 43,78	C = 43,63
H = 3,31	H = 3,18

Bromure de tollylène (méthyltoluène bibromé) $C^8H^8Br^2 = C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Br\\CH^2Br\end{matrix}\right.$. — On n'en obtient que des traces en traitant par le brome le xylène du goudron de houille; comme il se décompose par la distillation, on n'arrive pas à le séparer des bromures huileux qui prennent en même temps naissance. On le prépare avec le méthyltoluène synthétique. A cet effet, on place le méthyltoluène dans un matras à long col maintenu dans un bain d'huile en communication avec un réfrigérant ascendant; le bain d'huile étant à 150 degrés, on fait arriver dans le méthyltoluène, à l'aide d'un entonnoir à robinet, deux fois et demi son poids de brome, qui doit être ajouté goutte à goutte. Le brome est immédiatement absorbé, avec production d'abondantes vapeurs bromhydriques.

Par le refroidissement, on obtient une masse cristalline noire qu'on lave à l'éther jusqu'à ce que le point de fusion du produit insoluble soit situé au-dessus de 140 degrés. On fait recristalliser le bromure dans l'alcool bouillant, d'où il se sépare en paillettes nacrées et légères.

La préparation de ce corps est très-pénible, car les bromures huileux qui se forment en même temps piquent horriblement les yeux. On l'obtient à l'état de pureté en distillant le glycol tollylénique avec une solution d'acide bromhydrique : le bromure distille avec la vapeur d'eau et passe dans le récipient.

M. Friedel a également mesuré les cristaux de ce composé et reconnu qu'il est isomorphe avec le chlorure.

Il est comme lui clinorhombique et présente les faces

p, m, h^1, et une facette a^1 qui n'est pas assez nette pour permettre de déterminer les dimensions de la forme primitive.

On a trouvé $mm = 46°30'$ en avant, $ph^1 = 98°48'$, $pm = 93°33'5$, $h^1m = 113°20'5$, $pa^1 = 115°10'$ environ.

Clivages faciles p, h^1. Plan des axes perpendiculaire au plan de symétrie et disposé comme dans le chlorure.

Le bromure de tollylène est peu soluble dans l'éther, même à l'ébullition, plus soluble dans l'alcool bouillant; il est très-soluble dans le chloroforme et s'en sépare par l'évaporation spontanée, sous forme de cristaux durs et brillants. Il fond de 145 à 147 degrés.

0,258 de matière ont donné 0,344 d'acide carbonique et 0,070 d'eau.

Trouvé.	Calculé $C^8H^8Br^2$.
C = 36,35	C = 36,36
H = 3,01	H = 3,03
	Br = 60,61
	100,00

Le bromure de tollylène, chauffé avec de l'eau à 180 degrés, se transforme en glycol tollylénique; ses autres réactions sont celles du chlorure correspondant.

Bromure de tollylène bromé. — Dans l'action du brome sur le méthyltoluène bouillant, il se forme un dérivé plus bromé. L'éther qui a servi à laver le produit brut renferme du bromure de tollylène mélangé d'un autre corps plus soluble et plus fusible, mais on n'a pas pu arriver à séparer nettement ces corps. Par un très-grand nombre de cristallisations fractionnées, on obtient un produit d'un point de fusion constant de 98 à 100 degrés et dont la composition correspond à celle d'un mélange de bromure de tollylène et de bromure de tollylène bromé :

1,057 de matière ont donné 1,151 d'acide carbonique; l'eau a été perdue.

0,7757 de matière ont donné 0,857 d'acide carbonique et 0,161 d'eau.

Trouvé.		Calculé.	
I	II	$C^{8}H^{7}Br^{2}$	$C^{8}H^{8}Br^{2}$
C = 29,70	30,13	C = 27,98	36,36
H = »	» 2,43	H = 2,04	3,03
		Br = 69,98	60,61
		100,00	100,00

Iodure de tollylène $C^{8}H^{8}I^{2}$. — Lorsqu'on distille le glycol tollylénique avec de l'acide iodhydrique bouillant à 127 degrés, il n'y a pas d'iode mis en liberté, et il se forme de l'iodure de tollylène qui passe difficilement avec les vapeurs d'eau. Ce corps est en petites lames rhomboïdales, très-solubles dans l'éther et le chloroforme, se colorant très-rapidement à la lumière. Il fond vers 170 degrés en se décomposant.

Monobenzoate de tollylène $C^{16}H^{14}O^{2} = C^{8}H^{6}\left\{\begin{matrix} CH^{2},OC^{7}H^{5}O \\ CH^{2}OH \end{matrix}\right.$. — Ce corps a été préparé par l'action au bain-marie, pendant vingt-quatre heures, du chlorure de tollylène sur une solution alcoolique de benzoate de soude. Lorsque le dépôt de chlorure de sodium ne paraît plus augmenter, on filtre la solution alcoolique et on chasse l'alcool par distillation. Il se sépare une matière huileuse qu'on lave avec une solution étendue de potasse et qui bientôt se concrète entièrement. On comprime la matière solide, on la dissout dans l'éther à froid et l'on abandonne la solution éthérée à l'évaporation spontanée : au bout de quelques jours, il se sépare de longues aiguilles fines et légères de monobenzoate de tollylène.

Ce corps fond de 73 à 74 degrés ; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

0,229 de matière ont donné 0,626 d'acide carbonique et 0,1155 d'eau.

Trouvé.	Calculé $C^{18}H^{14}O^4$.
C = 74,54	C = 74,38
H = 5,60	H = 5,78
	O = 19,84
	100,00

Ces chiffres indiquent que le produit était mélangé d'un peu de dibenzoate de tollylène, qui renferme près de 80 pour 100 de carbone et 5,49 seulement d'hydrogène.

Diacétate de tollylène $C^{18}H^{14}O^4 = C^8H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^2,O(C^4H^3O) \\ CH^2,O(C^4H^3O) \end{matrix} \right.$. — Il a été obtenu en chauffant le chlorure ou le bromure de tollylène en vase clos, à 150 degrés, pendant deux heures, avec une solution alcoolique d'acétate de soude. On chasse l'alcool par distillation, on ajoute de l'eau, on agite avec de l'éther et l'on décante la solution éthérée. Par évaporation de l'éther, il se sépare des cristaux de diacétate de tollylène imprégnés d'une matière huileuse; il arrive souvent que les cristaux n'apparaissent pas et qu'on obtient seulement une huile épaisse et aromatique. Cette huile paraît être l'éther monoacétique du glycol tollylénique, car, additionnée de chlorure d'acétyle et chauffée quelques instants de 50 à 60 degrés, elle se transforme en diacétate qui se solidifie par le refroidissement.

Sa composition ressort de l'analyse suivante :

0,596 de matière ont donné 1,412 d'acide carbonique et 0,341 d'eau.

Trouvé.	Calculé $C^{18}H^{14}O^4$.
C = 64,61	C = 64,86
H = 6,35	H = 6,30
	O = 28,84
	100,00

Le diacétate de tollylène est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther; par l'évaporation lente de ce dernier, il se

sépare sous forme de cristaux incolores, durs, fusibles à 47 degrés. Sa saveur est chaude et camphrée. Oxydé par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, il donne de l'acide téréphtalique.

Monoéthyline tollylénique $C^{10}H^{14}O^2 = C^8H^4 \left\{ \begin{matrix} CH^3, OC^2H^5 \\ CH^3, OH \end{matrix} \right.$. — Elle prend naissance par l'ébullition du chlorure de tollylène avec une solution alcoolique très-concentrée de potasse. En opérant dans une fiole surmontée d'un réfrigérant ascendant, on observe une réaction rapide, et le liquide se remplit bientôt de chlorure de potassium. Après une heure ou deux d'ébullition, on évapore au bain-marie pour chasser l'alcool; on ajoute de l'eau pour dissoudre le chlorure de potassium et l'on agite avec de l'éther. Celui-ci s'empare d'une substance huileuse qu'il abandonne par évaporation et qu'on purifie par distillation.

Le produit distillé entre 250 et 252 degrés a donné à l'analyse les chiffres suivants, qui conduisent à la formule $C^{10}H^{14}O^2$ de la monoéthyline tollylénique.

0,3212 de matière ont fourni 0,8508 d'acide carbonique et 0,2413 d'eau.

Trouvé.	Calculé $C^{10}H^{14}O^2$.
C = 72,24	C = 72,28
H = 8,34	H = 8,43
	O = 19,29
	100,00

La monoéthyline tollylénique prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$C^8H^4Cl^2 + KHO + KOC^2H^5 = C^8H^4 \left\{ \begin{matrix} OC^2H^5 \\ OH \end{matrix} \right. + 2KCl.$$

On voit que le chlorure de tollylène se comporte tout autrement que le chlorure d'éthylène avec la potasse alcoolique.

La monoéthyline tollylénique est un liquide limpide,

d'une odeur agréable, soluble dans l'alcool et dans l'éther, bouillant à 252 degrés. Chauffée à 150 degrés avec du chlorure de benzoyle, elle dégage de l'acide chlorhydrique et fournit un composé qui, après lavage à l'eau et au carbonate de soude, se présente sous l'aspect d'une huile épaisse, d'une odeur fortement aromatique. Ce corps paraît être la benzoéthyline $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2,OC^2H^5\\CH^2(OC^7H^5O)\end{matrix}\right.$; elle n'a pas été analysée, mais on s'est assuré qu'elle constitue un éther benzoïque, car, chauffée avec de la potasse alcoolique, elle donne du benzoate de potasse.

Anhydrides tollyléniques condensés.— Lorsque le chlorure ou le bromure de tollylène sont chauffés avec de l'eau à une température supérieure à 200 degrés, on n'obtient pas de glycol tollylénique, mais des corps oxygénés, amorphes, insolubles dans tous les solvants et dont l'aspect varie suivant la température à laquelle ils se sont produits. Des corps de même aspect prennent naissance par l'ébullition du chlorure de tollylène avec la potasse aqueuse.

On a analysé un de ces corps, masse jaune, compacte, ne fondant pas encore à 275 degrés; il a donné des chiffres se rapprochant d'un anhydride tollylénique condensé.

0,2192 de matière ont fourni 0,652 d'acide carbonique et 0,125 d'eau.

Trouvé.	Calculé HC^8H^8O.
C = 81,11	C = 80,00
H = 6,33	H = 6,66
	O = 13,34
	100,00

Les faits qui précèdent montrent que le glycol tollylénique, renfermant deux groupes CH^2,OH et fournissant de l'acide téréphtalique à l'oxydation, est un glycol primaire ou normal, comme le glycol éthylénique.

Il offre avec le méthyltoluène les mêmes relations que le

glycol éthylénique avec l'hydrure d'éthyle. On peut donc établir les deux séries suivantes :

$\begin{matrix}CH^3\\ \vert\\ CH^3\end{matrix}$	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^3\\ CH^3\end{matrix}\right.$
Hydrure d'éthyle.	Méthyltoluène.
$\begin{matrix}CH^2OH\\ \vert\\ CH^2OH\end{matrix}$	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2OH\\ CH^2OH\end{matrix}\right.$
Glycol.	Glycol tollylénique.
$\begin{matrix}CH^2Cl\\ \vert\\ CH^2Cl\end{matrix}$	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2Cl\\ CH^2Cl\end{matrix}\right.$
Chlorure d'éthylène.	Chlorure de tollylène.
$\begin{matrix}CH^2,\ O\,(C^2H^3O)\\ \vert\\ CH^2,\ O\,(C^2H^3O)\end{matrix}$	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2,\ O\,(C^2H^3O)\\ CH^2,\ O\,(C^2H^3O)\end{matrix}\right.$
Glycol diacétique.	Diacétate de tollylène.
$\begin{matrix}CH^2OH\\ \vert\\ CO^2H\end{matrix}$	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2OH\\ CO^2H\end{matrix}\right.$
Acide glycollique.	Acide oxytoluique décrit par MM. Kekulé et Dittmar.
$\begin{matrix}CO^2H\\ \vert\\ CO^2H\end{matrix}$	$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO^2H\\ CO^2H\end{matrix}\right.$
Acide oxalique.	Acide téréphtalique, etc., etc.

L'examen de ces termes parallèles indique l'existence des corps à découvrir dans la série tollylénique : tel est le *tollylène* C^8H^8 correspondant à l'éthylène; l'oxyde de tollylène C^8H^8O correspondant à l'oxyde d'éthylène C^2H^4O, etc. La difficulté de se procurer du méthyltoluène en quantités notables, et même du xylène ordinaire, ne m'a pas encore permis de combler cette lacune.

Parmi ces composés que font prévoir les analogies, il en est surtout qui me paraissent devoir offrir un grand inté-

rêt: ce sont les ammoniaques oxytollyléniques, semblables aux ammoniaques oxyéthyléniques de M. Wurtz. Elles fourniront des alcaloïdes oxygénés dont la nature et les propriétés se rapprocheront de celles des alcaloïdes naturels. Ainsi, en traitant la monoéthyline tollylénique $C^8H^8\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\OH\end{matrix}\right.$ par le perchlorure de phosphore, on obtiendra le composé $C^8H^8\left\{\begin{matrix}OC^2H^5\\Cl\end{matrix}\right.$, qui, en réagissant sur des ammoniaques composées, donnera des bases oxygénées renfermant le groupe $(C^8H^8OC^2H^5)$.

GLYCOL STILBÉNIQUE. (Hydrobenzoïne.)

M. Zinin a découvert, en 1862, l'hydrobenzoïne $C^{14}H^{14}O^2$ en traitant l'hydrure de benzoyle par l'hydrogène naissant, et il l'a obtenue depuis dans l'action de la potasse alcoolique sur la benzoïne. J'ai montré, en 1867, que l'hydrobenzoïne doit être considérée comme un glycol secondaire dérivant du stilbène, le glycol stilbénique, dont la benzoïne serait la première aldéhyde.

Benzoïne.	Hydrobenzoïne.
$CH(C^6H^5), OH$	$CH(C^6H^5), OH$
$\vert$	$\vert$
$CO(C^6H^5)$	$CH(C^6H^5), OH$

J'ai confirmé cette vue en hydrogénant la benzoïne et la transformant en hydrobenzoïne. M. Zinin n'avait obtenu que de la désoxybenzoïne (oxyde de stilbène) en traitant la benzoïne par l'acide chlorhydrique et le zinc; j'ai réussi à la convertir en hydrobenzoïne par l'emploi de l'amalgame de sodium.

On mêle la benzoïne avec une quantité d'alcool insuffisante pour la dissoudre et l'on ajoute de l'amalgame de sodium au mélange; au bout de quelques jours, la liqueur de-

vient limpide, le corps qui a pris naissance étant beaucoup plus soluble dans l'alcool que la benzoïne. On sature la soude formée par l'acide sulfurique étendu, on lave le sulfate de soude à l'alcool, on filtre et on chasse l'alcool par la distillation. Le résidu est lavé au carbonate de soude, puis repris par l'eau bouillante. La solution aqueuse se remplit par le refroidissement de cristaux nacrés qui ont l'aspect de l'acide benzoïque; on les purifie par compression et on les fait cristalliser dans la benzine.

0,4415 de matière ont donné 1,265 d'acide carbonique et 0,267 d'eau.

Trouvé.	Calculé $C^{14}H^{14}O^2$
C = 78,13	C = 78,4
H = 6,70	H = 6,5

Ainsi obtenue, l'hydrobenzoïne ou glycol stilbénique est en petits cristaux blancs, légers, losangiques, assez solubles dans l'eau bouillante et dans la benzine à l'ébullition, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther. Ils fondent entre 134 et 135 degrés (M. Zinin indique 135 degrés). L'acide sulfurique les colore en violet.

MM. Limpricht et Schwanert ont rattaché la benzoïne au stilbène (diphényléthylène) $C^{14}H^{12} = C^2(C^6H^5)^2H^2$, ainsi que je l'avais prévu, en traitant le bromure de stilbène par l'acétate d'argent et saponifiant le diacétate produit. Ils ont obtenu un composé qu'ils avaient d'abord regardé comme identique avec l'hydrobenzoïne, mais que depuis ils ont considéré comme formé d'un mélange de deux isomères qu'ils appellent alcool toluylénique et isotoluylénique. Suivant eux, ces corps différeraient de l'hydrobenzoïne par leurs points de fusion et par les points de fusion des dérivés acétiques; mais cette isomérie ne me semble pas hors de doute, car les alcools toluyléniques, à l'oxydation, fournissent de la benzoïne et du benzile, absolument comme l'hydrobenzoïne.

Tout récemment, M. Amman, dans l'hydrogénation de l'hydrure de benzoyle, a obtenu, outre l'hydrobenzoïne, un isomère, l'isohydrobenzoïne, qui ne donne pas de benzoïne à l'oxydation et dont les réactions ne sont pas encore suffisamment connues pour qu'on puisse déterminer sa fonction.

Les glycols de la série aromatique actuellement connus sont les suivants :

Glycol normal ou primaire.

Glycol tollylénique. $C^8H^8(OH)^2 = C^6H^4 \begin{cases} CH^2, OH \\ CH^2, OH \end{cases}$

Glycol secondaire.

Glycol stilbénique ou hydrobenzoïne. $C^{14}H^{12}(OH)^2 = \begin{matrix} CH\,(C^6H^5)\,OH \\ | \\ CH\,(C^6H^5)\,OH \end{matrix}$.

auquel il faut peut-être joindre l'isohydrobenzoïne. Quant à l'hydranisoïne, qu'on range quelquefois dans les glycols aromatiques, elle remplit une fonction plus complexe. Elle est l'éther diméthylique d'un composé tétraatomique, tout à la fois phénol diatomique et glycol secondaire ; sa constitution est donnée par la formule :

$$\begin{matrix} CH\,(C^6H^4, OCH^3)\,OH \\ | \\ CH\,(C^6H^4, OCH^3)\,OH. \end{matrix}$$

Glycol tertiaire.

Benzopinacone $C^{26}H^{20}(OH)^2 = \begin{matrix} C(C^6H^5)^2, OH \\ | \\ C(C^6H^5)^2, OH \end{matrix}$.

Tels sont les glycols aromatiques décrits jusqu'à ce jour ; je n'y joins pas, comme le font quelques chimistes, l'oxyphénol, l'oxynaphtol, qui sont des phénols diatomiques, et qui diffèrent autant des glycols que les phénols

des alcools, ni la saligénine qui est un alphénol et représente, comme je l'ai dit, une fonction mixte.

Mais le nombre des glycols aromatiques ne tardera pas à augmenter par l'application à d'autres hydrocarbures aromatiques du procédé qui a permis de transformer le méthyltoluène en glycol.

De plus, il est probable qu'on arrivera, par la même voie, à produire des composés triatomiques de la série aromatique. J'ai commencé quelques recherches dans cet ordre d'idées; en traitant par le brome à 200 degrés le xylénol solide de M. Wurtz, j'ai obtenu un bromure solide, cristallisable en longues aiguilles, fusible à 71 degrés, distillant avec la vapeur d'eau en se décomposant partiellement et donnant alors de l'acide bromhydrique et un corps soluble dans l'eau. Ce bromure paraît renfermer $C^8H^8OBr^2$, et il y a lieu de penser qu'en remplaçant deux atomes de brome par deux oxhydriles OH il donnerait un composé $C^8H^{10}O^3 = C^6H^5\left\{\begin{matrix}CH^2, OH\\CH^2, OH\\OH\end{matrix}\right.$ qui serait une fois glycol et une fois phénol, et que, pour cette raison, j'appellerai *glyphénol*. J'espère pouvoir reprendre prochainement l'étude de ce corps.

THÉORIE DES AURORES POLAIRES;

PAR M. DE LA RIVE.

La magnifique aurore boréale du 4 février dernier a donné lieu, dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, à une foule de Communications dont quelques-unes renferment l'exposition de diverses théories sur la cause de ce phénomène. Occupé à réunir et à coordonner, en les complétant, les nombreuses Publications

que j'ai faites sur ce sujet depuis plus de vingt ans, je me permets d'extraire de ce travail, pour les soumettre à l'Académie, quelques considérations dont les Communications que je viens de rappeler justifient l'opportunité.

D'accord avec la plupart des physiciens, je persiste à considérer les aurores polaires comme un phénomène qui se passe dans l'atmosphère. Je n'en voudrais, au besoin, pour preuve que la remarque faite par M. Biot, à l'occasion des aurores qu'il avait observées en 1817 aux îles Shetland, que l'aurore ne se déplace jamais par rapport à l'observateur, tandis que, si elle était un phénomène cosmique, elle ne suivrait pas le mouvement de rotation du globe terrestre. C'est ce qu'observe aussi M. Fron (1) qui attribue, comme je l'ai toujours fait, l'aurore boréale à l'électricité provenant des régions équatoriales où la nappe ascendante se partage entre les deux contre-alizés, l'un marchant vers le nord, l'autre marchant vers le sud; ce qui donne l'explication de la simultanéité des aurores polaires, ainsi que celle des perturbations électriques et magnétiques qui les accompagnent dans les deux hémisphères.

Je ne reviendrai pas sur toutes les preuves qui militent en faveur de cette explication, telles que la coïncidence des aurores australes et boréales, l'apparition, dans les fils télégraphiques, pendant les aurores, de courants électriques continus ou du moins d'une durée sensible, qu'on ne peut donc considérer comme des courants induits et qui ne sont que des dérivations des courants électriques terrestres, cheminant des pôles à l'équateur; telle, enfin, que l'action de ces courants sur l'aiguille aimantée, simultanée avec la présence des courants dans les fils télégraphiques et qui suit les mêmes phases d'intensité et de direction.

---

(1) La Communication de M. Fron, ainsi que celles qui suivent, se trouve dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* de février et de mars.

Je ne crois pas inutile de rappeler les observations nombreuses faites par tous les voyageurs qui ont séjourné dans les régions polaires (1), et qui constatent que, dans ces régions, l'aurore se manifeste tout près du sol et est souvent accompagnée d'un bruit de crépitation et d'une odeur d'ozone, résultats de la transmission de l'électricité à travers l'air. Dernièrement encore, l'intrépide aéronaute Paul Rollier, descendu en Norwége quatorze heures après son départ de Paris, en décembre 1870, se trouva sur le mont Lidde, à 1300 mètres de hauteur, au milieu des brillants rayons d'une aurore boréale, avec accompagnement d'un bruissement particulier et d'une odeur de soufre presque asphyxiante (2). Je pourrais encore citer bien des faits du même genre, mais je me bornerai à mentionner les observations récentes de M. Selim Lemström, sur l'électricité de l'air et les aurores boréales, faites pendant l'expédition suédoise de 1868 au pôle nord (3). Cet observateur, qui s'est trouvé plusieurs fois très-rapproché du phénomène, a pu en faire une étude détaillée, qui confirme, comme il le remarque lui-même, la théorie que j'en ai donnée.

Mais ce qui me paraît établir surtout d'une manière solide l'origine électrique de l'aurore boréale, c'est l'expérience par laquelle j'ai réussi, en 1849 (4), à démontrer l'action du magnétisme sur les jets électriques lumineux transmis à travers les gaz raréfiés. Cette action, constatée dès lors sous diverses formes, et toujours de la manière la plus facile, au moyen de l'admirable appareil de Ruhmkorff,

---

(1) Voyez mes divers Mémoires et en particulier : *Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, t. XVI, p. 314, et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIV, p. 1171.

(2) *Voyez* la Communication de M. Becquerel père (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, du 12 juin 1871).

(3) *Histoire des Sciences physiques et naturelles*, juin 1871, t. XLI, p. 141.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXV, p. 319; 1849; et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 412; 1849.

explique très-bien comment l'action magnétique du globe terrestre dispose les jets électriques, qui, de l'atmosphère, aboutissent vers les régions polaires, de manière à leur donner la position qui détermine la situation et la forme de l'aurore, ainsi que les mouvements de translation qu'ils manifestent souvent, et qu'on peut imiter artificiellement.

Diverses théories ont été mises en avant, à l'occasion de l'aurore boréale du 4février,principalement par MM. Silbermann, Tarry et von Baumhauer. Toutes ces théories tendent plus ou moins à attribuer une origine cosmique au phénomène, et M. Tarry est disposé, comme de Mairan, à l'assimiler à la lumière zodiacale, qui en diffère cependant essentiellement en ce que, contrairement à ce qui existe pour l'aurore, elle est indépendante du mouvement de la Terre. Quant à la coïncidence entre l'apparition des aurores et celle des étoiles filantes, qui est mise en avant dans ces théories, rien ne l'a constatée, ainsi que le remarque le P. Denza et que je m'en suis assuré moi-même en remontant assez loin en arrière. Du reste ces théories ont toutes l'inconvénient d'être très-vagues, et de ne rendre compte ni du fait que les aurores ont pour centres les pôles magnétiques de la Terre, ni des phénomènes magnétiques et électriques qui les accompagnent. Elles ont en outre l'inconvénient, du moins celles de MM. Tarry et von Baumhauer, d'avoir été provoquées essentiellement par le grand éclat de l'aurore du 4 février, qui est un fait exceptionnel, quoique du reste l'aurore du 29 août 1859 l'ait surpassée, sinon par son éclat, du moins par sa durée; ce qui n'a point empêché d'y reconnaître, par les observations dont elle a été l'objet, l'effet de l'électricité terrestre et atmosphérique.

Deux points importants parmi ceux qui ont été signalés à l'occasion de l'aurore du 4 février méritent cependant, je le reconnais, un examen attentif; c'est l'analyse spectrale de la lumière aurorale et l'influence des taches solaires sur son apparition.

La présence d'une raie spéciale vert jaune dans la lumière de l'aurore, découverte par Angström, constatée également par Struve, a été confirmée par M. Cornu et par M. Prazmowski, qui a aussi trouvé plusieurs autres raies dans le rouge et même dans le bleu et dans le violet. Or, comme on n'espérait pas avoir retrouvé cette raie vert jaune dans la lumière des gaz incandescents, on en conclut que la lumière de l'aurore ne se produit pas dans les régions de l'atmosphère. Mais M. Zöllner, dans un travail intéressant, a montré que l'assimilation entre les deux lumières était très-difficile, vu les conditions de température, de pression et d'étendue des masses gazeuses lumineuses, si différentes dans l'un et l'autre cas; et comme, d'après ses propres recherches et les belles et nombreuses expériences de M. Wülner, la disposition des raies varie pour un même gaz avec ces conditions, on ne peut tirer aucune conclusion bien certaine de la comparaison entre les deux genres de lumière.

Il y a plus, M. Vogel, à la suite d'observations faites sur un grand nombre d'aurores (1), dont il a fait l'analyse spectrale comparativement avec celles de l'air, de l'azote et de l'oxygène, est parvenu à retrouver dans la lumière de ces gaz la plupart des raies de l'aurore, mais il n'y a réussi qu'en diminuant notablement l'intensité de la lumière au moyen d'un affaiblissement des décharges électriques, de façon à se rapprocher le plus possible des conditions dans lesquelles se trouve la lumière de l'aurore. C'est surtout dans l'azote qu'il a trouvé les raies de l'aurore, en particulier la plus brillante. La remarque de M. Respighi, qu'on retrouve cette même raie dans la lumière zodiacale, tiendrait simplement à prouver la présence de l'azote dans ce météore, ce qui n'aurait rien de bien étonnant, puisqu'on retrouve la ligne bien connue de l'azote jusque dans les né-

(1) *Archives des Sciences Physiques et Naturelles*, avril 1871, t. XLIII.

buleuses. Il résulte de tout cela que tous les résultats de l'analyse spectrale ne sont point contraires à la théorie électro-atmosphérique des aurores boréales.

Le second point important est relatif à la relation qui existe entre l'apparition des aurores et la présence des taches solaires. M. Wolf, de Zurich, a montré, en réunissant un très-grand nombre d'observations, que le retour périodique des aurores et des perturbations magnétiques coïncide avec celui du maximum des taches sur la surface du Soleil; M. Tacchini a signalé, à l'occasion de l'aurore du 4 février, la présence dans les jours qui l'ont précédée et qui l'ont suivie d'un très-grand nombre de taches solaires et un maximum au moment même de l'apparition de l'aurore, en même temps que beaucoup de protubérances et de flammes brillantes. D'un autre côté, M. Loomis qui, comme M. Wolf, a constaté, en coordonnant les observations de près de deux siècles, la coïncidence des retours périodiques des aurores avec ceux des taches solaires, a montré, en réunissant tous les documents qu'il a pu recueillir, que ces retours n'existent pas pour les régions polaires, où le nombre des aurores, qui y sont presque quotidiennes, du moins dans les mois d'hiver, ne varie pas sensiblement d'une année à l'autre. J'en avais conclu, comme M. Loomis l'a fait de son côté, que ce n'est pas le nombre absolu des aurores, mais leur intensité, qui varie, ce qui explique comment il se fait qu'étant presque toujours à peu près en même nombre dans les régions polaires, il existe des époques où elles ne sont pas assez intenses pour être aperçues dans nos latitudes plus basses.

C'est donc sur l'intensité de l'électricité atmosphérique que l'état de la surface du Soleil aurait une grande influence, ce qui prouverait que c'est dans le Soleil même qu'il faut chercher l'origine de cette électricité. M. Becquerel père a émis à cet égard des idées, très-intéressantes, que je ne me permettrai pas de discuter ici, me bornant à remarquer

qu'il est difficile de décider si, dans la production de l'électricité atmosphérique, l'action du Soleil est une action directe ou une action indirecte qui, en tout cas, serait modifiée par la présence d'un plus ou moins grand nombre de taches.

Remarquons toutefois que la théorie électrique des aurores boréales est complétement indépendante de cette question. Elle part, en effet, d'un fait incontestable : c'est que l'atmosphère est chargée d'électricité positive dont l'intensité va en augmentant à mesure qu'on s'élève, et que la Terre elle-même est chargée d'électricité négative, et cela quelle que soit la cause de ce dégagement d'électricité. Cela admis, il est facile de comprendre que ces deux électricités tendent constamment à se réunir, d'une part par l'intermédiaire du globe terrestre, d'autre part par l'intermédiaire des couches supérieures de l'atmosphère avec l'aide des vents contre-alizés, et que cette réunion, qui a lieu dans les régions polaires, est accompagnée, quand l'électricité a un certain degré d'intensité, d'actions perturbatrices sur l'aiguille aimantée et de la circulation de courants électriques dans les fils télégraphiques, en même temps que d'effets lumineux dans l'atmosphère, effets dont l'apparence est plus ou moins modifiée par l'action du magnétisme terrestre. Cette explication, conforme aux lois connues de la Physique, trouve encore sa confirmation dans les phénomènes de divers genres, principalement météorologiques, qui accompagnent l'apparition des aurores; c'est ce que je démontre dans le travail dont je donne ici simplement un extrait abrégé, et qui, j'espère, ne tardera pas à paraître.

SUR LA FERMENTATION DES FRUITS;

PAR M. JOSEPH BOUSSINGAULT.

TROISIÈME PARTIE.

FERMENTATION DES MYRTILLES.

Les myrtilles, raisins des bois, sont les baies de l'airelle (*vaccinium*), petit arbrisseau très-commun dans les forêts du Nord. On en connaît plusieurs variétés. Celles des montagnes boisées des Vosges portent un fruit oblong généralement bleu violet, d'une saveur sucrée. Cette plante fleurit au commencement du printemps, avant le complet développement des feuilles; les fruits mûrissent au milieu de l'été, et comme la maturation a lieu successivement, suivant les expositions, la cueillette se prolonge jusqu'en automne.

Les populations forestières tirent un grand parti des baies de l'airelle comme aliment sucré; aux États-Unis on en fait des confitures sèches d'une facile conservation. En Europe, dans la Forêt-Noire, les baies sont mises à fermenter pour en retirer de l'eau-de-vie.

Pour connaître la nature du principe sucré des myrtilles, on a soumis des baies à la presse : le jus, d'un bleu très-foncé, a été traité par une solution de sous-acétate de plomb. Le précipité, très-abondant, séparé par le filtre, avait retenu toute la matière colorante. Dans le jus décoloré on a fait passer un courant d'acide sulfhydrique pour enlever le plomb ajouté en excès. Par la liqueur cupropotassique on a dosé dans 100 centimètres cubes de jus 8 grammes de sucre réducteur; on a constaté l'absence de sucre interversible.

Sur une épaisseur de 2 décimètres, à la température de 20 degrés, le jus de myrtilles a dévié le plan de la lumière polarisée de 4°,6 vers la gauche.

On a, pour le pouvoir rotatoire du sucre dissous,

$$-4^{\circ},6 \times \frac{100}{16} = -28^{\circ},7$$

Correction pour la température... 1,9

$$-26,8$$

C'est, à peu de chose près, le pouvoir rotatoire du sucre interverti à la température de 15 degrés.

Le 12 août 1868, on a introduit dans un flacon tubulé en relation avec une cuve à mercure $9^{kil},4865$ de baies de myrtilles; la fermentation devint apparente le 17 et continua sans interruption, mais très-lentement. Le gaz acide carbonique se dégageait par intermittence, par secousse, bien que la pression de mercure qu'il eût à vaincre n'excédât pas 5 millimètres. A partir du 1er septembre, l'émission du gaz était peu prononcée eu égard au poids des fruits contenus dans l'appareil. Le 16 septembre, on considéra la fermentation comme terminée. Dans les dernières vingt-quatre heures, on ne recueillit que 100 centimètres cubes de gaz entièrement absorbable par la potasse.

Les myrtilles n'étaient pas recouvertes de liquide; les baies avaient conservé leur forme; celles qui se trouvaient en contact avec le jus fermenté étaient d'un rouge vif. On ne voyait aucune trace de moisissure. Le flacon ouvert, il s'en échappa une odeur vineuse. Le suc fermenté était légèrement acide et d'une saveur styptique.

Examen des myrtilles.

100 grammes des baies mises à fermenter ont été broyés avec de l'eau, de manière que les parties solubles fussent renfermées dans un litre de liquide A.

Dosage du sucre réducteur.

Dans 100 grammes de myrtilles, dosé : sucre, $6^{gr},31$ (1).

Le dosage par la liqueur cupropotassique a été exécuté après la décoloration du liquide par le noir animal.

Acidité. — Dans 100 grammes de myrtilles, dosé : $6^{gr},78$ d'acide exprimé en SO^3,HO (2).

Myrtilles après fermentation.

Le produit fermenté, versé sur une passette, a, par une légère pression, laissé écouler $6^{lit},025$ d'un liquide rouge d'une densité de 1012 à la température de 19 degrés. La pulpe restée sur la passette a pesé $3^{kil},069$.

Liquide fermenté.

La liqueur cupropotassique liquide n'a pas indiqué de sucre réducteur.

Alcool. — Dans 300 centimètres cubes de liqueur, dosé : alcool en volume, 11 centimètres cubes (température 15 degrés) (3).

Acidité. — Dans 100 centimètres cubes de liqueur fermentée, dosé : $0^{gr},760$ d'acide exprimé en SO^3HO (4).

---

(1) 20 centimètres cubes de liqueur cupropotassique décolorés par $0^{gr},106$ de sucre réducteur.
20 centimètres cubes de liqueur cupropotassique décolorés par $16^{cc},8$ du liquide A.

(2) $0^{gr},06125$ SO^3HO saturés par $28^{cc},9$ d'eau de chaux.
10 centimètres cubes du liquide A, après expulsion de CO^2, ont été saturés par $3^{cc},2$ d'eau de chaux.

(3) 300 centimètres cubes du liquide fermenté soumis à la distillation. Retiré 100 centimètres cubes marquant 11 degrés à l'alcoomètre; température 15 degrés.

(4) $0^{gr},06125$ SO^3HO saturés par $28^{cc},9$ d'eau de chaux.
10 centimètres cubes du liquide fermenté, après expulsion de CO^2, saturés par $35^{cc},8$ d'eau de chaux.

Pulpe fermentée.

300 grammes de pulpe ont été broyés avec de l'eau pour faire passer les parties solubles dans un litre de liquide B.

Alcool. — Dans 300 centimètres cubes du liquide B, dosé : alcool en volume, $2^{cc},3$ (température 15 degrés);

Dans 1 litre : alcool en volume, $7^{cc},7$; en poids, $6^{gr},114$;

Dans 300 grammes de pulpe dont les matières solubles étaient contenues dans un litre du liquide B : alcool, $6^{gr},114$;

Dans 1 kilogramme de pulpe : alcool, $20^{gr},40$ (1).

Acidité. — Dans 300 grammes de pulpe, dosé : $1^{gr},866$ d'acide exprimé en SO^3HO;

Dans 1 kilogramme de pulpe : acide, $6^{gr},22$ (2).

Résultat des dosages.

Dans 100 de myrtilles : sucre réducteur, $6^{gr},31$; acide exprimé en SO^3HO, $6^{gr},78$;

Dans 1 litre de jus fermenté pesant 1012 grammes : sucre réducteur, 0 grammes; alcool en poids, $29^{gr},38$; acide exprimé en SO^3HO, $7^{gr},60$;

Dans 100 grammes de pulpe : alcool, $2^{gr},04$; acide exprimé en SO^3HO, $0^{gr},622$.

Mis à fermenter le 12 août 1869, myrtilles.....		$9486^{gr},5$
Après fermentation, le 16 septembre, retiré :		
Liquide, $6^{lit},025$; densité, 1012; poids..	$6097^{gr},3$	$9166,3$
Pulpe.....	$3069,0$	
Perte pendant la fermentation.....		$320,2$

(1) 300 centimètres cubes du liquide B distillés : retiré 100 centimètres cubes marquant $2^{cc},3$ à l'alcoomètre; température 15 degrés.

(2) $0^{gr},06125$ SO^3HO saturés par $28^{cc},9$ d'eau de chaux.
10 centimètres cubes du liquide B, après expulsion de CO^2, saturés par $8^{cc},8$ d'eau de chaux. Dans 1 litre du liquide B renfermant les matières solubles de 300 grammes de pulpe acide, $1^{gr},866$.

	Alcool.	Acide.
	gr	gr
Dans les $6^{lit},025$ de liquide fermenté...	177,02	45,79
Dans les 3069 grammes de pulpe.....	62,61	19,09
Dans le produit de la fermentation.....	239,63	64,88

Résumé de l'expérience.

	Poids.	Sucre.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3HO.
	gr	gr	gr	gr
Myrtilles.....	9486,5	598,60	0,0	64,32
Après fermentation	9166,3	0,0	239,63	64,88
Différence.....	−320,2	−598,60	+239,63	+00,56

Le sucre réducteur disparu aurait dû donner $305^{gr},9$ d'alcool : on en a obtenu $239^{gr},63$, les $\frac{78}{100}$.

Les $239^{gr},6$ de l'alcool produit représentent une émission de $229^{gr},3$ de gaz acide carbonique; la perte de poids constaté après la fermentation a été $320^{gr},2$. Il n'y a pas eu d'augmentation bien prononcée dans la proportion d'acide.

FERMENTATION DU VIN BLANC DES VIGNES DE LAMPERTSLOCH.

En septembre 1868, on a pris dans la cuve, pendant le foulage du raisin, 9 litres de moût trouble, mais dont on avait séparé les rafles, les pellicules et les pepins, en faisant passer le liquide à travers un panier d'osier. En cet état le moût avait une densité de 1079,5 à la température de 17 degrés. Ce moût trouble tenait en suspension des matières que l'on devait retrouver dans la lie après la fermentation. Les 9 litres de moût trouble pesaient, d'après la densité, $9715^{gr},5$.

Pour faire le dosage du sucre et de l'acide, on a été obligé de filtrer le liquide. Dosé :

Sucre. — Dans 100 centimètres cubes de moût : sucre réducteur, $18^{gr},761$ (1).

On a reconnu l'absence de sucre interversible.

Acidité. — Dans 100 centimètres cubes de moût : acide exprimé en SO^3HO, $0^{gr},442$ (2).

Le moût a été mis dans un flacon muni d'un tube dont l'extrémité plongeait dans du mercure.

Le 25 septembre, le dégagement du gaz acide carbonique commença; il devint bientôt très-abondant.

Le 26, on prit 169 centimètres cubes de moût pour l'examiner.

Densité. — 1032, à la température de 18 degrés.

Sucre. — Dans 100 centimètres cubes, dosé : sucre réducteur, $7^{gr},571$ (3).

Acidité. — Dans 100 centimètres cubes, dosé : acide exprimé en SO^3HO, $0^{gr},514$ (4).

On n'a pas dosé l'alcool.

Le 29 septembre, le dégagement du gaz acide carbonique

---

(1) 20 centimètres cubes de liqueur cupropotassique réduits par sucre interverti $0^{gr},106$.
20 centimètres cubes de liqueur cupropotassique réduits par $0^{cc},565$ de moût.

(2) $0^{gr},06125$ — SO^3HO, saturés par eau de chaux $28^{cc},9$.
$4^{cc},5$ de moût, privé de CO^2, saturés par eau de chaux, $9^{cc},4$ d'eau de chaux.

(3) 20 centimètres cubes de liquide cupropotassique, réduits par sucre interverti $0^{gr},106$.
20 centimètres cubes de la même liqueur réduits par $1^{cc},4$ du moût en fermentation.

(4) $0^{gr},06125$ saturés par $28^{cc},9$ d'eau de chaux.
$8^{cc},9$ du moût en fermentation, après expulsion de CO^2, saturés par $21^{cc},6$ d'eau de chaux.

avait diminué depuis le 26; on préleva 400 centimètres cubes du liquide en fermentation.

Densité. — 1006, à la température de 20 degrés.

Sucre. — Dans 100 centimètres cubes de moût en fermentation, dosé : sucre réducteur, $2^{gr},466$ (1).

Acidité. — Dans 100 centimètres, dosé : acide exprimé en SO^3HO, $0^{gr},524$ (2).

Alcool. — Dans 100 centimètres cubes, dosé : alcool en volume, $9^{cc},47$; en poids, $7^{gr},519$ (3).

Le 1er octobre, le dégagement du gaz acide carbonique avait cessé.

Le 2, le ferment était déposé; le vin éclairci, d'un jaune paille, on en prit 500 centimètres cubes pour les essais.

Densité. — 995, à la température de $18°,1$.

Sucre. — En opérant sur 20 centimètres cubes de vin, la réduction de la liqueur cupropotassique fut à peine appréciable.

Acidité. — Dans 100 centimètres cubes de vin, dosé : acide exprimé en SO^3, HO, $0^{gr},531$ (4).

Alcool. — Dans 100 centimètres cubes de vin, dosé : alcool en volume (température, 15 degrés), $10^{cc},93$; en poids, $8^{gr},678$ (5).

---

(1) $4^{cc},3$ du moût ont réduit 20 centimètres cubes de liqueur cupropotassique = sucre $0^{gr},106$.

(2) 10 centimètres cubes du moût, après expulsion de CO^2, saturés par 24 centimètres cubes d'eau de chaux.
28 centimètres cubes d'eau de chaux saturant $0^{gr},06125$ de SO^3HO.

(3) Distillé 150 centimètres cubes de moût en fermentation. Retiré 50 centimètres cubes marquant $28°,4$ à l'alcoomètre; température 15 degrés.

(4) $0^{gr},06125$ SO^3HO saturés par eau de chaux $27^{cc},8$.
10 centimètres du vin, après expulsion de CO^2, saturés par eau de chaux $24^{cc},1$.

(5) Distillé 300 centimètres cubes de vin, retiré 100 centimètres cubes marquant $32°,8$ à l'alcoomètre, à la température de 15 degrés.

Résumé des dosages.

Moût, 23 septembre :

	Poids.	Sucre réducteur.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3, HO
	gr	gr	gr	gr
Dans 1 litre pesant.	1079,55	187,61	»	4,42
Dans 1 kilogramme.	»	173,79	»	4,09
26 septembre :				
Dans 1 litre pesant.	1032,0	75,71	non dosé	5,14
Dans 1 kilogramme.	»	73,36	»	4,98
29 septembre :				
Dans 1 litre pesant.	1006,0	24,66	75,19	5,24
Dans 1 kilogramme.	»	24,51	74,86	5,21
2 octobre :				
Dans 1 litre pesant.	995,0	traces	86,78	5,31
Dans 1 kilogramme.	»	»	87,26	5,34

Le 23 septembre, le moût mis à fermenter pesait 9715gr,5.

Le 2 octobre, le vin retiré du flacon a pesé.... 7900gr,7

Prélevé pour les dosages :

	cc		gr	
Le 26 septembre..	169,0	pesant..	174,4	
Le 29 septembre..	400,0	» ..	402,4	
Le 2 octobre.....	500,0	» ..	477,5	
			1054,3	1054gr,3
Le vin aurait pesé.....				8955,0
Moût mis à fermenter.....				9715,5
Perte.....				760,5

Résumé de l'expérience.

	Poids.	Sucre réducteur.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3,HO.
	gr	gr	gr	gr
Moût.....	9715,5	1688,46	0,0	39,74
Après fermentation	8955,0	traces	781,41	47,82
Différence.....	−760,5	−1688,46	+781,41	8,08

Les 1688gr,46 du sucre disparu devaient donner, d'après la formule, 862gr,60 d'alcool; on en a obtenu 781,41, près des $\frac{91}{100}$.

L'alcool produit représente 747m,8 d'acide carbonique dégagé pendant la fermentation; la perte a été de 760gr,5.

Si l'on compare, à deux périodes de la fermentation, le poids de l'alcool produit au poids du sucre disparu, on constate la même différence, à très-peu près, entre l'alcool obtenu et l'alcool calculé d'après la formule de Lavoisier. Rapportant à un litre, on a :

Première période :

	Sucre réducteur.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3,HO.
	gr	gr	gr
23 septembre, moût....	187,61	0,0	4,42
29 septembre.....	24,66	75,19	5,24
Différence.....	−162,95	+75,19	+0,82

Deuxième période :

	Sucre réducteur.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3,HO.
	gr	gr	gr
29 septembre.....	24,66	75,19	5,24
2 octobre.....	traces	86,78	5,31
Différence.....	−24,66	+11,59	+0,07

Dans la première période, on a obtenu les $\frac{90}{100}$; dans la seconde période les $\frac{91}{100}$ de l'alcool théorique.

Variation dans le pouvoir rotatoire du sucre pendant la fermentation.

Pouvoir rotatoire du sucre contenu dans le moût le 23 septembre.

Le moût filtré, placé dans un tube de 2 décimètres, a produit une déviation de — 10°,3 à la température de 19 degré.

Dans 100 centimètres cubes de moût : sucre réducteur, $18^{gr},76$.

$$-10°,3 \times \frac{100}{37,52} = 27,40\ (^1).$$

Correction pour la température... $\underline{1,50}$

$25,90$

C'est le pouvoir rotatoire du sucre interverti, à la température de 19 degrés.

Pouvoir rotatoire du sucre réducteur dans le moût en fermentation, prélevé le 26 septembre.

Dans 100 centimètres cubes du liquide, dosé : sucre réducteur : $7^{gr},57$.

Sur une épaisseur de 2 décimètres : déviation — 8°,4 (température 18 degrés).

$$\text{Pouvoir rotatoire} - 8°,4 \times \frac{100}{15,14} = -55°,5.$$

Pouvoir rotatoire : supérieur à celui du sucre interverti — $26° = y$

inférieur à celui de la *lévulose*.... — $106 = x$

$$x + y = 7,57$$

$$\frac{x}{100} \times -106 + \frac{y}{100} \times 26 = \frac{7,57}{100} \times -55°,5$$

$y = 4,77$ sucre interverti

$x = 2,80$ lévulose

$7,57$

(1) $D = a\frac{V}{pl}$ $a = -10°,3$, $P = 18,76$, $l = 2$ décimètres.

En effet :

$$-\frac{24^{\circ},9\times 2\times 4,77}{100}=-2^{\circ},4\ (^{1})$$

$$-\frac{106\times 2\times 2,8}{100}=-5^{\circ},9$$

$$-8^{\circ},3$$

Déviation observée $-8^{\circ},4$

Pouvoir rotatoire du sucre réducteur contenu dans le moût en fermentation, prélevé le 29 septembre.

100 centimètres cubes du liquide renferment : sucre réducteur $2^{gr},466$.

Sur une épaisseur de 2 décimètres, déviation $-4^{\circ},1$ (température 20 degrés).

Pouvoir rotatoire $-4^{\circ},1\times\frac{100}{4,93}=-83^{\circ},20$.

$$x+y=0^{gr},466$$

$y=0^{gr},70$ sucre interverti

$x=1^{gr},77$ lévulose

$2^{gr},47$

Le 2 octobre, la fermentation achevée, on n'a plus trouvé qu'une quantité impondérable de sucre. Le vin était devenu inactif.

Dans 1 litre :

	Sucre interverti.	Lévulose.	Pouvoir rotatoire.
	gr	gr	°
23 sept., moût.....	187,6	0	— 26
26 sept., moût en fermentation	47,7	28,0	— 55,5
29 sept., idem	7,0	17,7	— 83
2 oct., fermentation terminée	»	»	0

On peut représenter ce dédoublement sous une autre

(1) Pouvoir rotatoire du sucre interverti étant — 25°,9, à la température de 18 degrés.

forme en admettant avec M. Dubrunfaut que le sucre interverti est formé de poids égaux de glucose et de lévulose.

Dans 1 litre :

	Glucose.	Lévulose.
	gr	gr
23 sept.....	93,8	93,8
26 sept.....	23,85	51,85
29 sept.....	3,5	21,2
2 oct.....	0	0

On voit plus nettement sur ce tableau que c'est sur le glucose que le ferment agit d'abord, ainsi que l'a établi M. Dubrunfaut.

FERMENTATION DU MIEL.

630 grammes d'alvéoles remplies de miel furent mises dans $3^{lit},6$ d'eau froide. On jeta sur un linge pour séparer la cire.

Le liquide légèrement trouble, d'un jaune pâle, avait une densité de 1046 à la température de 18 degrés.

	lit.	gr
Le volume de la dissolution était	3,645,	son poids 3812,67
On ajouta levûre de bière lavée et délayée.....	0,200	200,00 (1)
	3,845	4012,67

Dosage du sucre et de l'acidité dans la dissolution.

Avant l'addition des 200 centimètres cubes d'eau dans laquelle on avait délayé la levûre, le volume de la dissolution était $3^{lit},645$.

(1) Dans une expérience préliminaire, on avait reconnu qu'une dissolution de miel était restée exposée à l'air pendant huit jours sans qu'il y eût indice de fermentation. C'est cette circonstance qui décida à faire intervenir la levûre.

On a dosé dans 100 centimètres cubes :

Sucre réducteur.....	$10^{gr},39$ (1)
Acide exprimé en SO^3HO.....	0,0169 (2)

Rapportant ces dosages au liquide additionné de 200 centimètres cubes de levûre délayée, ayant alors un volume de $3^{lit},845$, on a pour 100 centimètres cubes :

Sucre réducteur.....	$9^{gr},85$
Acide.....	0,0160

Le 23 septembre, la fermentation commença. Six jours après, le 29, elle était terminée. Le liquide avait conservé l'odeur caractéristique du miel. Sa saveur était *plate* par manque d'acidité. Au fond du vase, on apercevait un léger dépôt blanc.

La liqueur fermentée avait un volume de $3^{lit},837$; elle pesait $3^{kil},823$; la densité était par conséquent de 996,35. La liqueur cupropotassique n'a accusé qu'une trace de sucre réducteur.

Dans 100 centimètres cubes de liquide fermenté, on a dosé :

Acide exprimé en SO^3HO.....	$0^{gr},08$ (3)
Alcool en volume à température de 15 degrés, $5^{cc},83$ en poids.....	4,63 (4)

(1) 10 centimètres cubes de liqueur cupropotassique, décolorés par sucre interverti $0^{gr},053$.
10 centimètres cubes de liqueur cupropotassique, décolorés par $0^{cc},51$ de la dissolution de miel. On avait reconnu l'absence de sucre interversible dans la dissolution.

(2) $0^{gr},06125$ — SO^3HO, saturés par eau de chaux $28^{cc},9$.
15 centimètres cubes de la dissolution de miel, saturés par eau de chaux $1^{cc},2$.

(3) 0,06125 — SO^3HO, saturés par eau de chaux $28^{cc},9$.
10 centimètres cubes de liqueur fermentée, saturés par eau de chaux $3^{cc},7$.

(4) Distillé 300 centimètres cubes, retiré 100 centimètres cubes marquant $17^{o},5$ à l'alcoomètre, à la température de 15 degrés.

Résumé des dosages.

Avant la fermentation, dans un litre de dissolution pesant (après l'addition de la levûre) $1043^{gr},61$:

Sucre réducteur.....	$98^{gr},50$
Acide exprimé en SO^3HO.....	$0,16$

Après la fermentation, le litre pesait $996^{gr},35$:

Sucre réducteur.....	traces
Acide exprimé en SO^3HO.....	$0^{gr},80$
Alcool.....	$46,30$

Résumé de l'expérience.

	Volume.	Poids.	Sucre réducteur.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3HO.
	lit.	gr	gr		
Avant la fermentation	3,845	4012,87	378,73		0,62
Après la fermentation	3,837	3823,00	traces	177,65	3,07
Différences	— 0,008	— 189,87	— 378,73	+ 177,65	+ 2,45

Le sucre réducteur disparu aurait dû produire $193^{gr},57$ d'alcool : on en a obtenu $177^{gr},65$, les $\frac{91}{100}$. D'après l'alcool produit, il y aurait eu un dégagement de 170 grammes d'acide carbonique ; la perte de poids pendant la fermentation a été 190 grammes.

SUR LA SORBITE, MATIÈRE SUCRÉE ANALOGUE A LA MANNITE TROUVÉE DANS LE JUS DES BAIES DU SORBIER DES OISELEURS;

PAR M. JOSEPH BOUSSINGAULT.

En continuant mes recherches sur les fruits utilisés pour la fabrication de l'eau-de-vie, j'ai été conduit à étudier la fermentation des baies du sorbier, avec lesquelles, dans certaines contrées forestières, on prépare soit une boisson analogue au cidre, soit de l'alcool. Mes expériences, entreprises à un point de vue pratique, ont principalement pour objet de constater la différence, souvent considérable, existant entre la quantité d'alcool obtenue par les *brûleurs* et la quantité d'alcool qu'auraient dû fournir les matières sucrées contenues dans les fruits, conformément à l'équation de Lavoisier

$$C^{12}H^{12}O^{12}{}_2(C^4H^6O^2) + 4(CO^2).$$

Les sorbes, comme les cerises, les pommes, le raisin, etc., ne rendent pas, à beaucoup près, l'alcool correspondant à leur teneur en sucre ; on en jugera par le résultat de leur fermentation, accomplie dans d'excellentes conditions.

Fermentation du jus de sorbes.

Les sorbes avaient été cueillies le 1er novembre 1867, après une gelée; l'arbre ne portait plus de feuilles. Par la presse, on a extrait du fruit $4^{lit},50$ de jus pesant 4995 grammes, qu'on a introduit dans un flacon muni d'un tube dont l'extrémité plongeait dans du mercure. La densité du jus était 1110. La fermentation est devenue manifeste le 4 novembre, la température étant de 15 à 16 degrés; le 8 novembre elle était très-active, puis le dégagement de gaz se ralentit. Le 10 novembre, la fermentation

était terminée. Le liquide, quand il fut éclairci, avait une teinte d'un rouge orange.

Le vin de sorbes possédait une odeur alcoolique très-prononcée, une saveur styptique peu agréable. Son volume, y compris celui du ferment, était de $4^{lit},493$; son poids $4855^{gr},60$.

Examen du jus de sorbes avant la fermentation.

Dans 100 centimètres cubes de jus extrait par la presse, on a dosé :

	gr
Sucre réducteur (1).....	8,288
Acide exprimé en SO^3HO (2)....	1,120

Jus de sorbes après la fermentation.

Dans 100 centimètres cubes de jus fermenté, on a dosé :

	gr
Sucre réducteur (3).....	1,709
Acide exprimé en SO^3HO (4)....	1,098

300 centimètres cubes de jus fermenté, soumis à la distillation : Retiré 100 centimètres cubes marquant :

Alcoomètre.....	11°,0	Température.....	13°
»	11°,4	»	15°

Dans 100 centimètres cubes de jus fermenté, alcool $3^{cc},8$, en poids $3^{gr},020$.

---

(1) 10 centimètres cubes de liqueur cupropotassique réduits par $0^{gr},0547$ de sucre interverti.
10 centimètres cubes de liqueur cupropotassique réduits par $0^{cc},66$ de jus de sorbes.

(2) $0^{gr},06125$ de SO^3HO saturés par eau de chaux, $29^{cc},0$
5 centimètres cubes de jus de sorbes, privé d'acide carbonique, saturé par eau de chaux, $26^{cc},5$.

(3) 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling réduits par $0^{gr},1094$ de sucre interverti.
20 centimètres cubes de liqueur de Fehling réduits par $6^{cc},4$ de jus fermenté.

(4) $0^{gr},06125$ de SO^3HO saturés par eau de chaux $29^{cc},0$.
5 centimètres cubes de jus fermenté, après expulsion de CO^2, saturés par eau de chaux, $26^{cc},5$.

RÉSUMÉ.

	Volume.	Poids.	Sucre réducteur.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3HO.
	lit.	gr	gr	gr	gr
Jus avant la fermentation.	4,500	4995,0	372,96	0	50,40
Jus fermenté.....	4,493	4855,6	76,79	135,69	49,33
Différences.....	−0,007	−139,4	−296,17	+135,69	−1,07

Les $296^{gr},17$ de sucre disparus représenteraient, théoriquement, $151^{gr},37$ d'alcool ; on en a obtenu $135^{gr},69$, c'est-à-dire les $\frac{90}{100}$.

La perte de poids constatée pendant la fermentation a été $139^{gr},4$. Or les $296^{gr},17$ de sucre que l'on n'a plus retrouvés dans le vin de sorbes, en admettant qu'ils aient été détruits par le ferment, auraient dû laisser dégager $144^{gr},8$ de gaz acide carbonique, 4 à 5 grammes de plus que la perte accusée par la balance, différence bien faible, si l'on considère que les $4^{lit},49$ du liquide fermenté ont nécessairement retenu du gaz acide. En somme, il est très-vraisemblable que les $296^{gr},17$ de sucre manquant ont été transformés en alcool et en acide carbonique, et qu'une partie de l'alcool a donné naissance à ces produits que l'on rencontre dans tous les liquides fermentés : la glycérine, l'acide succinique, etc. Dans le vin de sorbes, il est resté $76^{gr},8$ de sucre réducteur, environ 17 grammes par litre, proportion beaucoup plus forte que celle que l'on constate ordinairement dans les moûts de fruits après qu'ils ont fermenté. Comme Pelouze a découvert dans les baies du sorbier des oiseleurs un sucre non fermentescible, la *sorbine,* il était naturel de supposer que, dans le vin de sorbes, c'était cette matière sucrée qui avait échappé à la fermentation ; il y avait donc lieu de la rechercher.

En conséquence, le vin de sorbes fut traité par le sous-

acétate de plomb; le précipité, très-abondant, séparé, on fit passer dans la liqueur un courant de gaz acide sulfhydrique pour précipiter à l'état de sulfure le plomb ajouté en excès, puis le liquide fut évaporé jusqu'à consistance sirupeuse.

Le sirop ne laissa pas déposer de cristaux, même après plusieurs mois. Or on sait avec quelle facilité la sorbine cristallise. Cette tentative d'extraction de la sorbine fut réitérée en 1868 et 1869, sans plus de succès. Les sirops, maintenus pendant un mois dans une étuve dont la température était entretenue à 60 ou 80 degrés, prirent l'apparence de la gélatine, translucides, d'un jaune pâle, cédant sans adhérence à l'impression du doigt. On enferma cette matière dans un flacon, où elle passa l'hiver. Au printemps, elle avait éprouvé une transformation complète. C'était une masse visqueuse renfermant une multitude de petits cristaux aciculaires; en la soumettant à une forte pression, on en fit sortir le sirop, contenant des acétates alcalins et un sucre réducteur. Le marc lavé à froid avec de l'alcool, pressé de nouveau, séché à l'air, était blanc, d'une saveur fraîche et sucrée, bien qu'il ne s'y trouvât pas la moindre trace de sucre réducteur. Sa solution n'exerçait aucune action sur la lumière polarisée. Cette substance sucrée est soluble dans l'eau en toute proportion; elle forme un sirop très-difficilement cristallisable; il a fallu plus de six semaines pour y voir apparaître quelques cristaux en aiguilles très-déliées, d'un aspect nacré. On accéléra la cristallisation en posant sur le sirop concentré exposé à la lumière un petit cristal, ainsi que me le conseilla M. Berthelot [1].

Si cette matière sucrée est à peine soluble dans l'alcool

---

[1] M. Berthelot se trouvait alors au Liebfrauenberg, chez mon père. Il m'engagea à poursuivre l'étude de cette matière sucrée, malgré les difficultés que présentait sa préparation.

froid, l'alcool chaud, même l'alcool absolu la dissout en proportion notable. J'ai mis à profit cette propriété pour l'obtenir à l'état de pureté. En traitant le marc comprimé par l'alcool absolu porté à l'ébullition et filtrant, il reste un léger résidu jaune poisseux. Par le refroidissement, la matière sucrée donne un volumineux dépôt transparent, opalin, disposé en mamelons de l'aspect le plus singulier. Si l'alcool dans lequel les mamelons sont disposés est décanté et exposé à une température inférieure à o degré, il se forme dans cet alcool sursaturé de nombreux cristaux agglomérés en houppes soyeuses.

Le dépôt opalin formé par suite du refroidissement de la solution alcoolique, placé dans le vide sec, se contracte considérablement en devenant opaque, d'une grande blancheur, assez consistant pour être pulvérisé. Dissoute dans une petite quantité d'eau, cette matière forme un sirop qui, après une longue exposition à l'air, se prend en une agglomération de cristaux aciculaires d'une apparence nacrée. En comprimant fortement ces cristaux entre des linges fins, pour faire sortir le sirop qui pourrait y adhérer, on obtient une plaque d'une grande blancheur, dure, à grains cristallins.

Cette substance, à saveur fraîche et sucrée, ne réduit pas la liqueur cupropotassique; elle est inactive et ne subit pas la fermentation alcoolique. Si l'on ajoute à ces caractères la solubilité dans l'alcool chaud, l'insolubilité dans l'alcool froid, on est amené à la considérer comme analogue à la mannite et à la dulcite; mais elle possède d'autres propriétés qui ne permettent pas de la confondre avec l'une ou l'autre de ces matières, bien que, comme on va le voir, elle en ait la composition; elle paraît donc constituer un sucre nouveau appartenant au groupe de la formule $C^{12}H^{14}O^{12}$, que je désignerai, à cause de son origine, sous le nom de *sorbite*.

Analyse.

La sorbite a d'abord été desséchée dans le vide sec à une température comprise entre 100 et 115 degrés. Elle a commencé à fondre vers 60 degrés, ensuite elle a pris un peu plus de consistance tout en restant visqueuse, état qui rendit la dessiccation fort lente.

I. — *Sorbite préparée en* 1869.

Matière brûlée.	gr 0,4040	Acide carbonique.	gr 0,5796 = carbone...	gr 0,1581
		Eau.....	0,2789 = hydrogène.	0,0310

II. — *Sorbite préparée en* 1869.

Matière brûlée.	gr 0,3954	Acide carbonique.	gr 0,5685=carbone...	gr 0,1550 3
		Eau.....	0,2730=hydrogène.	0,0330 3

III. — *Sorbite préparée en* 1868.

Matière brûlée.	gr 0,4583	Acide carbonique.	gr 0,6575=carbone...	gr 0,1793
		Eau.....	0,3155=hydrogène.	0,0350 5

	I.	II.	III.
Carbone.....	39,13	39,21	39,12
Hydrogène.....	7,67	7,67	7,67
Oxygène.....	53,20	53,12	53,21
	100,00	100,00	100,00

C'est la composition assignée à la mannite.

	Liebig et Pelouze (1).	Fabre (2).
Carbone.....	39,01 = 39,13	39,23
Hydrogène.....	»	7,84
Oxygène.....	»	52,93
		100,00

Exposée à une température supérieure à 110 à 115 degrés, la sorbite cristallisée abandonne de l'eau. On a dû rechercher si l'eau qu'elle perd pendant la dessiccation s'y trouve en proportion définie. De la sorbite en aiguilles fines à reflet nacré a été brûlée après qu'on l'eut fortement comprimée et exposée à l'air.

Matière...	gr 0,4393	Acide carbonique...	gr 0,6055 = carbone....	gr 0,16512
		Eau.....	0,3122 = hydrogène..	0,03460

C.....	37,58
H.....	7,88
O.....	54,54
	100,00

Composition représentée par

$$C^{12}H^{15}O^{13} = C^{12}H^{14}O^{12} + HO.$$

Les cristaux de sorbite formés par l'évaporation spontanée de la solution aqueuse renferment par conséquent

(1) En calculant le carbone avec l'équivalent 75 établi par M. Dumas. Avec l'ancien équivalent 76, on a : carbone 39,55 — 39,78, nombres qui s'accordent mieux avec la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$.

C.....	39,56
H.....	7,69
O.....	52,75
	100,00

Annales de Chimie et de Physique, 2e série, t. LV, p. 140 (année 1833).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI, p. 72.

un équivalent d'eau qu'ils abandonnent à une température supérieure à 100 degrés.

	gr.
La sorbite analysée.....	0,4393
renfermait eau.....	0,0207
Sorbite sèche.....	0,4186

dont la composition serait, d'après l'analyse précédente :

C.....	39,45
H.....	7,73
O.....	52,82
	100,00

La sorbite serait donc un isomère de la mannite et de la dulcite, mais elle se distingue de ces matières par certains caractères. Ainsi, unie à un équivalent d'eau, elle fond à environ 100 degrés; à 110 ou 111, quand elle est anhydre. Je rappellerai ici que la mannite fond à 165, la dulcite à 182 degrés. La sorbite forme avec l'eau un sirop dans lequel les cristaux n'apparaissent qu'après un temps très-long. Une solution aqueuse de mannite ne prend pas la consistance sirupeuse. Traitée par l'acide nitrique, la sorbite ne produit pas d'acide mucique, comme cela a lieu avec la dulcite.

La mannite cristallise en prismes à base quadrilatère;

La dulcite en prismes rhomboédriques obliques.

La sorbite se présente en cristaux tellement déliés qu'il sera difficile d'en déterminer la forme.

Elle a d'ailleurs des caractères communs aux sucres de la formule $C^{12}H^{14}O^{12}$. Mêlée au sulfate de cuivre, elle empêche la précipitation de l'oxyde par la potasse. J'ai déjà dit qu'elle est inactive et qu'elle ne réduit pas la liqueur cupropotassique. L'acide sulfurique, même à chaud, ne la carbonise pas, et si la dissolution acide est saturée par le carbonate de baryte, on obtient un sel

soluble barytique dont je me propose d'examiner la constitution.

La sorbite trouvée dans le vin de sorbes ne paraît pas être produite pendant la fermentation. On a pu l'extraire du jus de sorbes pris à la sortie du pressoir, et transformé en sirop avant que ce sirop ait pu subir la moindre modification.

NOTE DE M. FÉLIX LEBLANC AU SUJET D'UNE RÉCLAMATION RÉCENTE DE M. EDMOND BECQUEREL.

Dans l'avant-dernier numéro de ces *Annales*, M. Edmond Becquerel a adressé une réclamation, au nom de son illustre père, relativement à quelques passages contenus dans mon Mémoire inséré dans ce Recueil (4e série, t. XXV, p. 323, mars 1872). Je regrette qu'il ne me l'ait pas communiquée. En effet, il aurait reconnu que je n'avais pas à traiter la question des piles à courant constant et, quant aux autres piles, que je ne m'étais pas proposé d'en présenter l'historique complet. Il aurait reconnu également que je n'avais pas touché uniquement à une question d'*économie* pour les piles, mais aussi à l'étude de quelques phénomènes qui intéressent la théorie thermochimique de la pile. Il aurait compris d'ailleurs que ce travail avait été entrepris à une époque où les idées sur les actions thermochimiques qui interviennent dans la pile, d'après M. Joule et d'après M. P.-A. Favre, n'avaient pas encore dans la Science la créance et la notoriété qu'elles ont acquises depuis.

OBSERVATIONS SUR LES CRITIQUES DONT LE CALORIMETRE A MERCURE A ÉTÉ L'OBJET;

PAR M. P.-A. FAVRE.

Depuis quelques années, M. Thomsen a fait usage d'un calorimètre à eau, à l'aide duquel il a exécuté un grand nombre d'expériences. Plusieurs savants, notamment M. Berthelot et M. Marignac, ont employé la méthode de M. Thomsen ou des méthodes analogues. Quelques discordances ayant été remarquées entre les résultats du savant de Copenhague et les miens, il importe, ce me semble, de faire apprécier par les physiciens les causes de ces divergences et de restituer au calorimètre à mercure la valeur qui lui a été contestée.

Je me hâte de déclarer que je n'ai pas l'intention d'attaquer la valeur des appareils et des méthodes fondées sur l'emploi du calorimètre à eau. C'est un calorimètre à eau qui nous a servi d'ailleurs, à J.-T. Silbermann et à moi, pour de longues séries d'expériences dont les résultats ont été généralement acceptés. Je me bornerai à faire remarquer que les nombres qui ont été l'objet de critiques que j'accepte, en partie, figurent parmi ceux que nous avons obtenus avec un premier calorimètre à mercure, il y a près de trente ans.

Cet instrument (décrit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 33) était loin de présenter les garanties de précision de l'appareil employé par moi dès 1852. Je suis revenu récemment sur sa description et sur quelques perfectionnements nouveaux dans une Communication faite à l'Académie (*Comptes rendus*, séance

du 18 septembre 1871). Ce supplément de description m'a paru d'autant plus nécessaire que les critiques faites par M. Berthelot, dans son Cours du Collége de France (1), bien que témoignant d'une connaissance très-imparfaite des conditions de fonctionnement du calorimètre à mercure, ont cependant exercé une influence défavorable sur l'adoption de cet appareil pour les recherches thermodynamiques. Je reconnais donc que j'ai peut-être eu tort de n'avoir pas répondu, à cette époque, à ces critiques, me fiant au jugement des savants qui viendraient à employer ce calorimètre dans des conditions véritablement normales et de nature à le faire apprécier par ses résultats (2).

Pour répondre aux critiques en question, je reproduis d'abord le texte de M. Berthelot, auquel j'ai fait allusion plus haut :

« . . . . Ce qu'il présente de nouveau (*ce calorimètre*) c'est » qu'il indique *immédiatement* la quantité de chaleur dégagée, par » sa graduation, la masse échauffée étant assez considérable pour » que *la perte due au rayonnement soit négligeable dans la durée* » *de l'expérience*.

. . . . » Cet appareil ne peut servir qu'à mesurer de *faibles* » *quantités* de chaleur. En outre, il y a une cause d'erreur que l'on » n'est jamais sûr d'avoir complétement évitée, c'est-à-dire d'*em-* » *pêcher la chaleur produite au centre de la boule de se communi-* » *quer jusqu'à l'enveloppe et de la dilater*, ce qui produirait un » effet inverse de celui qui résulte de la dilatation du mercure.

» Quoi qu'il en soit, c'est un appareil *très-simple* et *fort ingé-* » *nieux*. »

Ainsi, après avoir déclaré impossible l'emploi de l'in-

(1) *Leçons sur le rôle de la chaleur dans la formation des composés organiques*. (*Revue des cours scientifiques*, 3 juin 1865.)

(2) Depuis, en effet, M. Henri Sainte-Claire Deville ainsi que MM. Troost et Hautefeuille ont installé et fait fonctionner à l'École Normale, pour des expériences nombreuses, le calorimètre à mercure, et ont rendu un témoignage favorable.

strument, M. Berthelot termine par un éloge qui constitue une véritable contradiction.

Il m'est impossible d'accepter la responsabilité de l'appareil tel que M. Berthelot le conçoit et celle de la méthode de fonctionnement qu'il m'attribue.

Pour mettre fin aux critiques dont le calorimètre à mercure est l'objet, et pour fournir aux physiciens et aux chimistes qui voudront faire usage de cet instrument des renseignements utiles que je dois à de longues années de recherches, je considère comme un devoir d'entrer dans quelques explications sur la construction et sur l'emploi du calorimètre à mercure.

Pour que ce calorimètre fonctionne d'une manière normale, il doit satisfaire aux conditions suivantes, qui sont actuellement très-faciles à réaliser :

1° Il doit avoir au moins deux moufles pour le cas, par exemple, où deux corps sont appelés à réagir l'un sur l'autre; il importe, en effet, que ces corps soient l'un et l'autre à la même température initiale, qui est celle du calorimètre. Il y a même un grand avantage à multiplier les moufles. En effet, lorsqu'on a introduit dans chacun d'eux les corps sur lesquels on veut opérer, les expériences peuvent se succéder sans interruption, puisque la loi du réchauffement de l'appareil, étudiée après une opération, est aussi la loi de son échauffement avant l'opération qui suit immédiatement. Ces moufles doivent avoir une capacité qui permette d'opérer sur des quantités assez grandes de matières et en présence d'une quantité d'eau considérable.

2° Le calorimètre doit contenir une quantité de mercure aussi grande que possible. Ainsi, parmi les calorimètres qui sont à ma disposition, il en est un, portant sept moufles verticaux, ayant chacun une capacité de 200 centimètres cubes environ. L'appareil contient 7 litres de mercure, tandis qu'un autre, portant dix moufles également verticaux et de même capacité, n'en contient pas moins de

20 litres. L'emploi d'une quantité considérable de mercure offre le grand avantage d'une faible élévation de température de l'instrument pendant les opérations, ce qui permet de ne pas tenir compte des différences que présentent, par rapport à l'eau, les chaleurs spécifiques des mélanges qui se produisent pendant les opérations.

3° L'air doit être complétement expulsé du grand réservoir mercuriel pendant l'opération du remplissage, afin d'éviter la marche par saccades du mercure dans le tube calorimétrique. Cette condition est très-facile à réaliser, à l'aide d'une disposition spéciale qui permet au mercure, lorsqu'il pénètre en filet très-fin dans l'intérieur de l'appareil (où l'on a soin de maintenir le vide à l'aide d'une bonne machine pneumatique) de chasser devant lui la totalité de l'air raréfié. (*Voir plus bas la légende du dessin qui représente l'un des calorimètres à mercure, construit par M. L. Golaz, et contenant une pile composée de cinq couples de Smée et un voltamètre.*)

4° Il faut qu'il soit renfermé dans une boîte en bois remplie de duvet de cygne (dans tout l'espace qui n'est pas occupé par l'instrument) et qui laisse sortir le tube calorimétrique et l'extrémité de la tige qui se relie au piston plongeur.

5° Il faut que le tube calorimétrique, bien calibré, ait un diamètre tel que la sensibilité de l'appareil ne soit pas exagérée.

6° Pour établir la valeur de la calorie exprimée en longueur de marche du mercure dans le tube calorimétrique, il faut, dans une première opération, verser à l'intérieur du calorimètre une quantité de chaleur bien déterminée, et noter la longueur de marche du mercure qui en résulte, en faisant les corrections que comporte ce genre d'observations. Il faut déterminer cette valeur dans les deux conditions suivantes : 1° lorsque les éprouvettes en verre qui baignent dans le mercure des moufles ne renferment qu'une

quantité d'eau limitée; 2° lorsque ces éprouvettes contiennent le maximum d'eau qu'elles peuvent recevoir pendant les opérations. Il est alors facile de calculer la valeur de la calorie, pour chacun des états intermédiaires. Ainsi, pour le calorimètre à sept moufles, dont je me sers le plus habituellement, ces deux valeurs, qui servent à calculer toutes les autres, sont : la première de $0^{mm},159$, lorsque les éprouvettes ne renferment que 100 grammes d'eau, et la seconde de $0^{mm},139$ lorsque les éprouvettes en contiennent 500 grammes.

Si la calorie a été mal déterminée, les résultats absolus fournis par les expériences seront tous inexacts; mais ils conservent toujours une valeur relative. Ils sont, du reste, faciles à corriger. En effet, après avoir établi la valeur réelle de la calorie, il suffit de faire une détermination exacte pour rectifier toutes les autres.

7° La lecture est faite à l'aide d'une lunette qui se déplace parallèlement au tube calorimétrique, et qui porte un micromètre permettant de lire les cinquantièmes de millimètre.

Lorsque le calorimètre à mercure satisfait à toutes les conditions que je viens de signaler, et lorsqu'on opère dans un local dont la température présente une constance satisfaisante, j'ose presque affirmer que c'est dans la réaction même dont on étudie les effets thermiques qu'il faudra chercher la cause de l'erreur qui peut entacher le résultat d'une opération, lorsque cette erreur ne provient pas, toutefois, de l'inexpérience ou d'une distraction de l'opérateur.

J'ajouterai encore les observations suivantes :

Le calorimètre à mercure se prête à toutes les opérations, quelle que soit leur durée, pourvu que cette durée reste dans les limites que les appareils calorimétriques ne doivent pas franchir. Ainsi dans les recherches thermiques sur la pile, et que le calorimètre à mercure pouvait seul me

permettre d'entreprendre, la durée des opérations a été de quarante-cinq minutes à une heure, y compris l'étude de la loi du réchauffement.

J'insiste sur ce point que toutes les opérations s'exécutent nécessairement dans les conditions mêmes où l'on s'est placé pour déterminer la valeur de la calorie exprimée en longueur de marche de la colonne mercurielle dans le tube calibré du calorimètre.

Je ferai remarquer aussi que le calorimètre à mercure fonctionne comme *thermorhéostat* ou comme *thermorhéomètre* lorsqu'il reçoit un rhéostat dans un moufle spécial; et c'est ainsi que je l'ai très-souvent employé depuis quelques années.

En résumé, le calorimètre à mercure, installé dans les conditions que les physiciens connaissent maintenant, fonctionne comme une véritable *balance thermique* et possède un degré de précision comparable à celui de la *balance ordinaire*, ainsi que M. Henri Sainte-Claire Deville a bien voulu le déclarer à l'Académie.

De même que la balance ordinaire n'a pas atteint, dès le principe, le degré de précision qu'elle possède aujourd'hui, de même le calorimètre à mercure (je le reconnais sans difficulté) ne réalisait pas, il y a environ trente ans, toutes les conditions auxquelles satisfait mon appareil actuel (1). Cependant, malgré l'imperfection de l'ancien appareil, et bien qu'ignorant les faits constatés depuis par M. Thomsen sur l'influence exercée par les acides et par les bases solubles,

(1) Le premier calorimètre à mercure (Favre et Silbermann) était en verre. Sa capacité ne dépassait pas 1 litre; il ne portait qu'un seul moufle, ne pouvant recevoir qu'une faible quantité de liquide. Les corps destinés à réagir mutuellement ne pouvaient pas être amenés préalablement, à l'intérieur même du calorimètre, à une température identique; d'ailleurs il n'était pas possible, avec cet instrument, d'introduire le mercure en expulsant l'air aussi complétement qu'on peut le faire aujourd'hui. J'ajouterai enfin que, lors de nos anciennes expériences, il ne nous avait pas été donné d'opérer dans un milieu à température suffisamment constante.

employés en excès, dans la formation des sels, nous avons pu à cette époque arriver à des conclusions que mes nouvelles recherches n'ont fait que confirmer. L'appareil a été modifié, mais les lois sont restées. Ce n'est pas le premier exemple de lois reconnues, malgré l'emploi de méthodes laissant à désirer quant à la précision.

Qu'il me soit encore permis, en terminant, de faire remarquer que, dans notre premier Mémoire, nous n'avons rien voulu conclure des nombres très-faibles, tels que ceux qui se rapportent à la dissolution des sels dans l'eau, par exemple. En effet, ces nombres, origine des critiques qui m'ont été faites, n'ont plus figuré dans les Mémoires que j'ai publiés depuis; je n'ai jamais compté sur l'exactitude de ces nombres, et j'ai toujours repris leur détermination lorsque j'ai eu à les faire intervenir pour d'autres expériences. J'ai donc été le premier à exercer une critique à l'égard des éléments mis en question.

On trouvera ci-après, sous forme de tableau, les données numériques et les calculs afférents à une détermination calorimétrique. Elle est extraite du registre des expériences sur les aluns, faites en commun avec M. Valson et communiquées récemment à l'Académie. (Voir au *verso*.)

Tableau des données expérimentales.

Durée de l'expérience : 40 minutes.

DURÉE en minutes.	MARCHE du mercure en millimèt.	Différences exprimées en millimèt.		OBSERVATIONS.
	mm	mm		Quantité d'eau que renferment les moufles..... 480gr
20	58,227	//		d'où 1 calorie..... 0mm,140
25	60,319	2,092		Quantité de matière..... 56gr,000
0	62,405	2,086		d'alun chromo-potassique dissous
5	64,482	2,077	2mm,078 correction avant.	dans 80 grammes d'eau qu'on précipite par du chlorure de baryum en
10	66,561	2,079		dissolution puisée dans l'une des
15	68,640	2,079(1)		éprouvettes que renferment les moufles du calorimètre.
0	94,992	26,352		
5	97,454	2,462		
10	99,672	2,218		
15	101,763	2,091	1mm,970 correction après.	
20	103,672	1,909		
25	105,582	1,910		

(1) A l'aide d'une pipette jaugée placée dans le calorimètre, on introduit la dissolution de chlorure de baryum immédiatement après la lecture qui a donné 68mm,640.

Calculs. — La marche du mercure dans le tube calorimétrique a donc été, par 5 minutes :

	mm
Avant l'expérience.....	2,078
Après l'expérience.....	1,970

d'où la marche moyenne du mercure pendant l'expérience a été de 2mm,024 en 5 minutes, et, comme la durée de l'expérience a été de 40 minutes, le mercure a marché, pendant cette expérience, de 16mm,192, sous l'influence seule de l'action exercée par la température extérieure qui était supérieure à celle du calorimètre; ces 16mm,192 sont donc à retrancher de la marche totale du mercure.

Marche totale.....	$103^{mm},672$
	$-66,561$
	$=37,111$

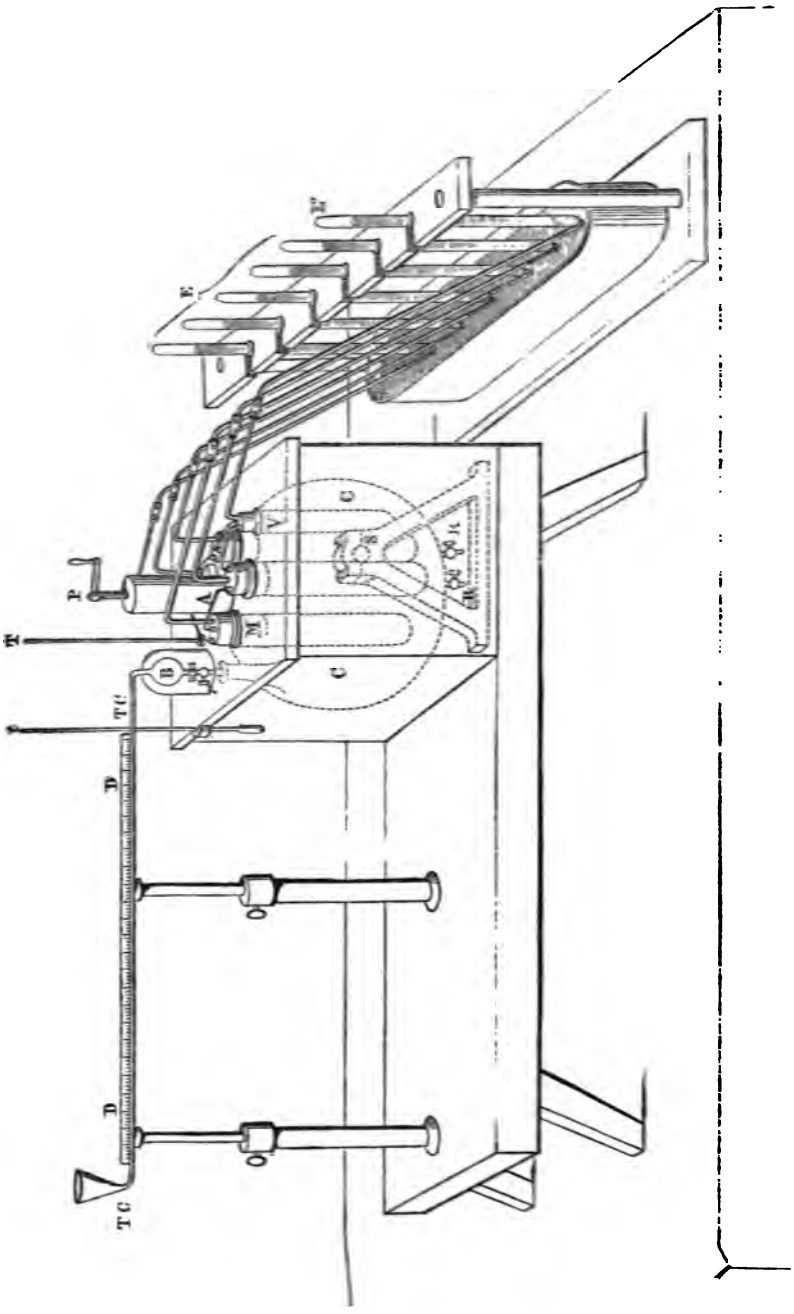
d'où la marche du mercure, sous l'influence seule de la précipitation de 5 grammes d'alun chromo-potassique par le chlorure de baryum, a été de

$37^{mm},111$
$-16,192$
$=20,919$

Cette quantité, divisée par $0^{mm},140$, qui représente la valeur d'une calorie, donne

Pour 5 grammes d'alun.....	$149^{cal},36$
Pour un équivalent de ce corps	$14951,00$

(Voir la figure et la légende au *verso*.)


E'
E
P
M
B
TC'
D
D
TC

Légende de la figure qui représente le calorimètre à mercure.

CC Réservoir calorimétrique en fonte.

S L'un des tourillons qui permettent de faire basculer la boule lorsqu'on veut introduire le mercure.

R*r* Robinets. Pendant la charge, les robinets R, placés à la partie supérieure, servent, l'un à recevoir le mercure qui arrive par un tube effilé, pendant que l'autre est mis en communication avec une bonne machine pneumatique, à l'aide de laquelle on peut faire le vide dans la boule. Pendant cette opération, le robinet *r* est fermé. Lorsque la boule est remplie de mercure, on ferme les robinets R; on fait basculer la boule, puis on ouvre le robinet *r*, qui reste dès lors constamment ouvert.

B Boule en verre et son enveloppe, mauvaise conductrice. Cette boule, qui a été reliée, à l'aide d'un collier en acier, à l'extrémité supérieure du robinet *r*, de suite après la fermeture de ce robinet, et qui a été immédiatement remplie de mercure, à l'aide d'un petit entonnoir très-effilé, s'oppose à la rentrée de l'air dans le réservoir du calorimètre.

P Piston plongeur et son enveloppe, mauvaise conductrice.

T*t* Thermomètres dont l'un T plonge dans un moufle étroit du calorimètre.

T C Tube calorimétrique, dont l'une des extrémités rodée est placée sur l'extrémité également rodée du petit tube qui termine la boule B à sa partie supérieure, et qui porte un petit collier de verre recevant le mastic destiné à relier les deux tubes.

DD Règle fixe divisée.

M L'un des moufles qui reçoivent les couples.

V Moufle qui reçoit le voltamètre.

A L'un des arcs interpolaires.

E Éprouvettes destinées à recevoir le gaz provenant de chaque couple.

E′ Éprouvette qui reçoit les gaz du voltamètre.

Est-il besoin de dire que les corps soumis à l'expérience sont

placés dans des éprouvettes en verre mince; que ces éprouvettes baignent dans du mercure que contiennent les moufles et qui sert à équilibrer rapidement la température de ces corps et celle du mercure du réservoir, et qu'elles sont retenues en place à l'aide de tourniquets qui leur permettent de résister à la poussée du mercure?

SUR LES LOIS QUI PRÉSIDENT AU PARTAGE D'UN CORPS ENTRE DEUX DISSOLVANTS (EXPÉRIENCES);

PAR MM. BERTHELOT ET JUNGFLEISCH.

Les chimistes ont souvent occasion d'extraire un corps dissous dans une liqueur, en agitant celle-ci avec un autre liquide, non miscible au premier, et qui opère en vertu d'une action purement physique. L'eau, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone sont ainsi employés pour extraire, et parfois même pour doser les corps dissous dans d'autres véhicules. Mais on ne possède jusqu'ici que des données assez vagues sur les lois qui président à cette extraction, lois intéressantes cependant, non-seulement pour la pratique des analyses, mais aussi au point de vue plus général de la mécanique moléculaire. En effet, leur connaissance conduit à établir un caractère spécifique nouveau, propre aux principes définis et comparable aux coefficients de solubilité; elle permet aussi d'aborder par une méthode nouvelle les questions si obscures qui concernent l'état des sels mélangés, c'est-à-dire le partage des bases et des acides dans les dissolutions.

Telles sont les questions examinées dans le présent Essai. Il se partage en trois Parties ou Mémoires distincts, savoir :

1° Expériences sur le partage d'un corps entre deux dissolvants, faites en commun avec M. Jungfleisch;

2° Théorie de ce partage;

3° Expériences sur l'état des sels dissous, faites en commun avec M. L. de Saint-Martin.

§ I. — *Marche des expériences.*

1. Nous avons étudié les onze systèmes suivants :

Iode et brome, mis séparément en présence de l'eau et du sulfure de carbone;

Acides succinique, malique, tartrique, oxalique, acétique, benzoïque, sulfurique, chlorhydrique; enfin gaz ammoniac, mis séparément en présence de l'eau et de l'éther.

Dans tous les cas, nous avons fait varier entre des limites très-étendues les proportions relatives de chacune des trois substances mises en présence.

2. Nous avons choisi les systèmes précédents, de façon à embrasser les principaux cas qui peuvent se présenter. En effet, les corps dissous sont :

1° Les uns *solides* (iode, acide succinique, etc.);

2° D'autres *liquides* (brome, acide acétique);

3° D'autres *gazeux* (ammoniaque);

4° Tantôt les corps dissous *présentent une solubilité limitée dans chacun des dissolvants,* envisagé séparément (acide succinique en présence de l'eau et de l'éther);

5° Tantôt le corps dissous *peut se mêler en toutes proportions avec chacun des dissolvants,* envisagé séparément (acide acétique en présence de l'eau et de l'éther);

6° Tantôt enfin *il se mêle en toute proportion avec l'un des dissolvants* (brome et sulfure de carbone), tout *en présentant une solubilité limitée dans l'autre dissolvant* (eau).

Les corps capables d'exercer les uns sur les autres des réactions chimiques ont été exclus à dessein de notre recherche.

3. En général, nous avons opéré de la manière suivante : on dissout le corps mis en expérience dans l'un des liquides, on ajoute un certain volume de l'autre liquide, puis on soumet le tout à une agitation violente et prolongée, les vases étant maintenus à une température fixe à l'aide d'un bain d'eau. De temps en temps on dose le corps dissous dans l'un des dissolvants, jusqu'à ce que l'on obtienne des résultats constants, ce qui exige parfois une heure ou deux. A ce moment, on dose le corps dissous dans chacune des deux liqueurs superposées.

§ II. — *Coefficient de partage.*

Un corps mis en présence simultanément de deux dissolvants tels, qu'il puisse se dissoudre dans chacun d'eux séparément, ne se dissout jamais en totalité dans l'un d'eux, à l'exclusion de l'autre. Quelle que soit la grandeur de la solubilité dudit corps dans l'un des dissolvants, quel que soit l'excès du volume de ce dissolvant, le corps soluble se partage toujours entre les deux dissolvants, suivant une relation simple :

En effet, le partage étant accompli et les deux liqueurs parvenues à un état définitif, *les quantités dissoutes par un même volume des deux liqueurs sont entre elles dans un rapport constant.* Nous désignerons ce rapport sous le nom de *coefficient de partage.*

Il est indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants; mais il dépend de la concentration et de la température.

Établissons chacune de ces propositions par des expériences.

§ III. — *Le coefficient de partage est indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants.*

1. Pour nous en assurer, nous avons opéré principalement avec des solutions aqueuses d'acide succinique, substance très-convenable pour ces démonstrations, parce que les deux dissolvants le dissolvent chacun en proportion notable, ce qui n'arrive pas d'ordinaire ; l'un des dissolvants l'emporte presque toujours de beaucoup sur l'autre, ce qui diminue la précision des vérifications. On expérimente en agitant un volume donné de la solution aqueuse avec un volume également donné d'éther, le tout étant contenu dans un long tube gradué, bien bouché et maintenu à température fixe dans un bain d'eau. Après agitation, il se forme deux couches, l'une formée d'eau saturée d'éther, l'autre formée d'éther saturé d'eau : chacune d'elles renferme de l'acide succinique. On prélève un volume connu de chaque couche, à l'aide d'une pipette à longue effilure, et l'on dose l'acide par un essai alcalimétrique, exécuté avec l'eau de baryte ; puis on recommence l'agitation, on fait un nouvel essai, et ainsi de suite, jusqu'à ce que deux ou trois essais successifs indiquent un titre invariable. La première colonne du tableau ci-après signale les volumes des couches aqueuses et éthérées, après agitation, c'est-à-dire au moment de l'essai ; la deuxième colonne montre les volumes de baryte nécessaires pour saturer 10 centimètres de chacune des deux liqueurs respectivement.

Le rapport entre ces deux derniers volumes est précisément le coefficient de partage. Remarquons que ce coefficient ne se rapporte pas à l'eau pure et à l'éther pur, mais à ces deux liquides saturés réciproquement l'un par l'autre, tels qu'ils existent après l'agitation des liqueurs.

2. Nous avons opéré d'abord avec des liqueurs très-concentrées.

Ier TABLEAU. — *Acide succinique, eau et éther, à la température de 15 degrés. — Solutions concentrées.*

Volume final de la liqueur		Volumes de l'eau de baryte qui sature 10^cc^ de la liqueur		Coefficient de partage.
aqueuse.	éthérée.	aqueuse.	éthérée.	
cc	cc			
70 ...	30	42,4 ...	7,1	6,0
49 ...	49	43,8 ...	7,4	6,0
28 ...	55,5	47,4 ...	7,9	6,0

Dans les unes de ces expériences, le volume de la liqueur aqueuse était plus que double du volume de la liqueur éthérée; dans d'autres, il était égal; dans d'autres, au contraire, le volume de la liqueur éthérée était double du volume de la liqueur aqueuse. Cependant le coefficient de partage a conservé la même valeur, un volume donné de la liqueur aqueuse renfermant précisément six fois autant d'acide que le même volume de la liqueur éthérée. Nous avons fait un grand nombre d'autres expériences avec des rapports de volumes intermédiaires, mais, les résultats généraux étant les mêmes, nous les supprimons pour ne pas allonger cet exposé.

Dans les essais ci-dessus, la concentration des liqueurs, sans être absolument identique, était cependant très-voisine, puisqu'elle a varié seulement dans le rapport de 47,4 à 42,4 pour la liqueur aqueuse. Ce dernier chiffre 42,4 représente un certain volume d'eau de baryte; le titre de cette dernière étant connu, on en déduit que la liqueur aqueuse, après agitation avec l'éther, renfermait 0^gr^,358 d'acide succinique dans 10 centimètres cubes, chiffre qui répond à peu près aux deux tiers de la saturation de l'eau pure par l'acide succinique à la température de l'expérience.

3. Venons aux liqueurs étendues.

IIe TABLEAU. — *Acide succinique, eau et éther, à la température de 15 degrés. — Solutions étendues.*

Volume final de la liqueur		Volume de l'eau de baryte (1) qui sature 10^cc^ de la liqueur		Coefficient de partage.
aqueuse.	éthérée.	aqueuse.	éthérée.	
cc	cc			
30 ...	70	18,8 ...	3,4	5,5
17 ...	17	16,2 ...	3,0	5,4

Le rapport entre les volumes de la liqueur éthérée et de la liqueur aqueuse ayant varié de 1 à 2 $\frac{1}{3}$, le coefficient de partage est demeuré le même. Observons d'ailleurs que ces expériences, de même que celles du tableau précédent, sont choisies au hasard parmi beaucoup d'autres semblables qu'il paraît superflu de transcrire, les résultats généraux étant toujours les mêmes.

Le chiffre 16,2 répond à 0^gr^,122 d'acide succinique, contenu dans 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse, après agitation avec l'éther. Cette valeur n'est que le tiers du nombre 0^gr^,358 signalé plus haut. Étant données des liqueurs de concentration très-inégale, le coefficient de partage est constant pour chacune d'elles; mais il varie de l'une à l'autre, puisqu'il est égal à 6,0 pour les premières et à 5,5 pour les dernières. Nous reviendrons tout à l'heure sur ces variations. Sans nous y arrêter quant à présent, il paraît nécessaire d'ajouter que nous avons vérifié la constance du coefficient de partage pour des liqueurs beaucoup plus étendues encore que celles du deuxième tableau. Observons cependant que la précision des expériences diminue avec la dilution, à cause de la diminution du volume de la liqueur alcalimétrique nécessaire pour neutraliser un même volume des liqueurs acides, et aussi à cause de la longueur plus grande du temps qui est

(1) Ce liquide alcalimétrique n'était pas identique à celui du précédent tableau.

indispensable pour arriver à un état définitif de partage entre la liqueur aqueuse et la liqueur éthérée. En raison de ces circonstances, les expériences faites avec les liqueurs concentrées sont les plus décisives.

4. Nous avons également expérimenté avec des substances autres que l'acide succinique, par exemple avec l'iode et le brome, mis séparément en présence de l'eau et du sulfure de carbone; les chiffres obtenus confirment la constance du coefficient de partage.

5. Il résulte de ces observations que le coefficient de partage d'un corps entre deux dissolvants est analogue au coefficient de partage d'un gaz entre un liquide, qui le dissout, et un espace vide superposé. Dans le cas d'un gaz partagé entre un espace vide et un liquide, c'est la tension du gaz dans l'unité de volume de l'espace vide qui détermine la quantité dissoute dans l'unité de volume du liquide; tandis que dans le cas d'un corps partagé entre deux dissolvants, c'est la quantité finale dissoute dans l'unité de volume de l'un des liquides, qui détermine la quantité dissoute dans l'unité de volume de l'autre; les lois des deux phénomènes offrent un certain parallélisme, qui sera développé dans la seconde partie.

§ IV. — *Influence de la température.*

1. Le coefficient de partage change avec la température, mais suivant une progression très-lente. C'est ce qui résulte du tableau suivant :

	Poids d'acide succinique contenu dans 10^{cc} de la liqueur		
	aqueuse.	éthérée.	Coefficient.
A 15 degrés....	0,376	0,060	6,2
A zéro.....	0,376	0,078	4,9
A 15 degrés....	0,106	0,019	5,5
A zéro.....	0,098	0,019	5,0

On voit que l'abaissement de la température accroît l'action de l'éther, c'est-à-dire du liquide le plus volatil; mais nous ne prétendons pas généraliser cette relation particulière.

§ V. — *Influence de la concentration.*

Le coefficient de partage varie avec la concentration finale des dissolvants. Mais la variation n'est pas proportionnelle au poids dissous; elle suit une progression plus lente : la détermination de cette variation est d'une grande importance pour les applications. Aussi croyons-nous utile de donner le tableau de nos expériences pour les onze liqueurs sur lesquelles nous avons opéré, en commençant par l'acide succinique.

I. *Acide succinique, eau et éther, à 15 degrés.*

Les chiffres p inscrits ici représentent les poids absolus d'acide succinique contenus dans 10 centimètres cubes de liqueur, après agitation de l'éther avec la solution aqueuse.

Liqueur aqueuse.	Liqueur éthérée.	Coefficient de partage C.
$p =$ gr 0,486	gr 0,073	6,6
0,420	0,067	6,3
0,365	0,061	6,0
0,236	0,041	5,7
0,121	0,022	5,4
0,070	0,013	5,2
0,024	0,0046	5,2

On voit que le coefficient décroît avec la dilution, suivant une progression de plus en plus lente. On peut représenter les expériences par la formule empirique

$$C = 5,1 + 3p,$$

dans laquelle C représente le coefficient de partage et p le poids d'acide contenu dans 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse, après une agitation prolongée avec l'éther.

II. *Acide benzoïque, eau et éther, à* 10 *degrés.*

Liqueur aqueuse.	éthérée (p).	Coefficient de partage C.
gr	gr	
0,00304	0,277	1:91
0,00258	0,227	1:88
0,00150	0,119	1:80
0,00110	0,078	1:71

Ici l'action de l'éther l'emporte de beaucoup sur celle de l'eau, contrairement à ce qui arrive pour l'acide succinique. On peut représenter les expériences par la formule

$$\frac{1}{C} = 63 + 100p,$$

dans laquelle p se rapporte à la liqueur éthérée.

III. *Acide oxalique, eau et éther, vers* 11 *degrés.*

Liqueur aqueuse (p).	Liqueur éthérée.	Coefficient de partage C.
gr	gr	
0,473	0,052	9,0
0,436	0,046	9,5
0,304	0,031	9,8
0,203	0,0205	9,9

On peut représenter les expériences par la formule

$$C = 10,5 - 3,3p.$$

dans laquelle p se rapporte à la liqueur aqueuse, de même que dans toutes les séries suivantes.

IV. *Acide malique, eau et éther, vers* 18 *degrés.*

Liqueur aqueuse (p).	C.
gr	
4,1	26
2,2	36
1,0	40
0,35	47

On peut représenter les expériences par la formule

$$C = 49 - 5{,}6p.$$

V. *Acide tartrique, eau et éther, vers* 20 *degrés.*

Liqueur aqueuse.	
gr	
$p = 5{,}26$	$C = 91$
2,60	96
1,00	120
0,4	130

On peut représenter les expériences par la formule

$$C = 133 - 8p.$$

Nous avons trouvé que le coefficient de partage est notablement plus faible pour l'acide racémique, c'est-à-dire que l'éther l'enlève à l'eau en moindre proportion que l'acide tartrique ordinaire.

VI. *Acide acétique, eau et éther vers* 18 *degrés.*

Liqueur aqueuse.	
gr	
$p = 2{,}0$	1,2
1,0	1,4
0,3	1,8
0,1	2,3

Dans l'étude des acides malique, tartrique et acétique, on reconnaît que le coefficient de partage varie très-rapidement avec la concentration, beaucoup plus que pour l'acide succinique, par exemple. Pour se rendre compte d'une telle

différence, il suffit de remarquer que les acides malique et tartrique sont bien plus solubles dans l'eau que l'acide succinique ; l'acide acétique se mêle même avec l'eau dans toutes proportions. Or les solutions concentrées d'acides tartrique, malique, ou d'acide acétique dans l'eau dissolvent l'éther, suivant d'autres proportions que les solutions étendues, ce qui n'arrive pas pour les solutions aqueuses d'acide succinique : nous nous sommes assurés de cette différence. Les dissolvants réels qui interviennent lorsqu'on emploie des liqueurs à divers degrés de concentration sont comparables, au moins d'une manière approximative, lorsqu'on opère avec l'acide succinique ; tandis qu'ils ne le sont pas pour l'acide acétique et ses analogues en solutions concentrées. C'est ce qui explique les variations rapides du coefficient depuis 1,2 jusqu'à 2,3. Mais dans des liqueurs étendues les variations deviennent plus lentes, les deux dissolvants demeurant comparables.

VII et VIII. Les *acides sulfurique* et *chlorhydrique* donnent lieu à une remarque analogue. L'éther ne les dissout d'une manière sensible que lorsqu'ils sont très-concentrés ; dès que les solutions aqueuses sont un peu étendues, la proportion d'acide que l'éther enlève à ces dissolutions, sans être absolument nulle, devient si petite qu'elle ne se prête plus à des mesures précises.

IX. *Ammoniaque, éther et eau, vers 17 degrés.*

Liqueur aqueuse.

$p = 0^{gr},71$	$C = 83$
0,52	100
0,27	135

Les dosages ont été faits avec une solution titrée d'acide sulfurique.

Nous avons donné ces chiffres pour préciser les idées, mais nous ne devons pas dissimuler qu'ils présentent quel-

que incertitude, à cause de la grande volatilité de l'ammoniaque, surtout quand il s'agit des liqueurs éthérées.

X. *Brome, eau et sulfure de carbone, à 20 degrés.*

p dans 10 centimètres cubes d'eau.	p' dans 10 centimètres cubes d'eau de la liqueur sulfocarbonique.	C.
gr	gr	
0,176	10,2	1:58
0,030	2,46	1:82
0,020	1,55	1:78
0,0011	0,09	1:80

Les dosages ont été faits à l'aide d'une solution d'acide sulfureux fraîchement préparée. On remarquera l'énorme quantité de brome contenue dans la première liqueur.

Observons enfin que le brome attaque lentement le sulfure de carbone, ce qui rend les essais moins certains. Cette réaction chimique du brome sur le dissolvant a fait échouer les essais analogues que nous avons faits avec le brome, l'éther et l'eau.

XI. *Iode, eau et sulfure de carbone, à 18 degrés.*

p dans 10 centimètres cubes d'eau.	p' dans 10 centimètres cubes de CS^2.	C.
gr	gr	
0,0041	1,74	1:420
0,0032	1,29	1:400
0,0016	0,66	1:410
0,0010	0,41	1:410
0,00017	0,076	1:440

Les dosages ont été faits avec une solution d'acide sulfureux. Ici encore il y a réaction lente de l'iode sur les corps mis en présence; mais la réaction est assez lente pour être négligée.

Le coefficient de partage de l'iode entre l'eau et le sulfure de carbone peut être regardé comme indépendant de la concentration.

SUR LES LOIS QUI PRÉSIDENT AU PARTAGE D'UN CORPS ENTRE DEUX DISSOLVANTS (THÉORIE);

PAR M. BERTHELOT.

§ I. — *Du coefficient de partage.*

1. L'existence d'un coefficient de partage, indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants, lorsque ceux-ci forment deux couches distinctes, tel est le premier résultat fondamental qui se dégage de nos expériences. Ce résultat peut être expliqué de la manière suivante. Supposons les deux liquides superposés et le corps dissous réparti uniformément dans chacun d'eux; pour que l'équilibre subsiste, il faut et il suffit qu'il ait lieu à la surface de contact des deux liquides; car là seulement s'exercent les actions qui tendent à faire passer le corps dissous de l'un des liquides dans l'autre. A l'un quelconque des deux liquides on peut donc ajouter un volume arbitraire du même liquide, saturé au même degré par le corps dissous, sans troubler l'équilibre; ce qui prouve que le coefficient de partage est indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants.

Cette démonstration s'applique à une multitude de phénomènes dans lesquels un seul et même corps se trouve distribué entre deux portions différentes d'un même système. Tels sont :

1° Le partage d'un corps entre deux dissolvants;

2° Le partage d'un gaz entre un liquide et l'espace vide superposé;

3° La formation d'une vapeur saturée en présence d'un excès de liquide;

4° La dissolution d'un corps solide (pris en excès) dans un liquide;

5° La décomposition limitée (dissociation) d'un corps solide ou liquide qui dégage des gaz.

Toutes ces répartitions, dis-je, obéissent à des lois analogues, *parce qu'elles sont déterminées uniquement par les actions qui s'exercent à la surface de séparation des deux portions distinctes d'une masse hétérogène.* Les mêmes raisonnements montrent dans tous les cas que l'équilibre final est réglé par un certain rapport fixe ou coefficient, indépendant des volumes relatifs des deux systèmes mis en présence.

2. Attachons-nous spécialement au coefficient de partage d'un corps réparti entre deux dissolvants. Il est naturel de comparer ce coefficient avec les solubilités du corps dans chacun des dissolvants envisagé séparément. Le dissolvant le plus actif, je veux dire celui dans lequel le corps est le plus soluble isolément, est aussi celui qui en prend à volume égal la plus forte proportion, lorsque les deux liquides sont en présence; cette relation, presque évidente, ne nous a pas offert d'exception : on peut la vérifier sur les tableaux consignés dans le Mémoire précédent.

3. Au contraire, ces mêmes tableaux montrent que le coefficient de partage varie avec la concentration; il varie en outre par degrés successifs et continus, et non par sauts brusques, à la façon des nombres relatifs aux combinaisons définies.

En général l'influence du dissolvant le plus actif s'exalte par la dilution; cependant l'acide succinique, en présence de l'eau et de l'éther, fait exception.

§ II. — *Valeur limite du coefficient de partage.*

1. D'après les nombres présentés plus haut, comme d'après les formules empiriques qui les représentent, *le coefficient de partage semble,* pour tous les systèmes expérimentés et à mesure que les liqueurs deviennent plus

étendues, *tendre vers une certaine limite*. En effet, le coefficient est représenté par une formule telle que

$$C = M + Np,$$

formule qui tend à se réduire à son premier terme lorsque p devient de plus en plus petit. C'est cette limite qu'il suffit d'envisager dans la plupart des applications, toutes les fois que celles-ci se rapportent à des liqueurs étendues.

2. Substituons donc cette limite au coefficient, pour plus de simplicité, dans les déductions qui vont suivre. Lorsqu'on veut enlever à l'aide d'un dissolvant un corps dissous dans un autre liquide, le même volume du nouveau dissolvant peut être utilisé de deux manières différentes, selon qu'il est employé d'un seul coup ou par fractions égales et successives.

Représentons par A le poids total du corps dissous avant tout partage; par B le poids qui demeure dans le dissolvant primitif à la fin de l'essai; par k le poids dissous par une fraction déterminée du second dissolvant au début.

Si l'on fait agir le dissolvant par fractions égales et successives, après n réactions, la quantité de la substance soluble qui demeure dissoute dans le liquide primitif est représentée par la relation

$$\frac{A}{B} = (1 + k)^n,$$

c'est-à-dire qu'elle décroît suivant une progression géométrique.

Au contraire, le même volume étant employé d'un seul coup, on a

$$\frac{A}{B} = 1 + nk.$$

Il y a donc avantage à employer le second dissolvant par fractions successives, et cet avantage est d'autant plus

considérable que le coefficient k est lui-même plus grand. Les principes qui président à l'épuisement de la matière soluble par le second dissolvant sont les mêmes que pour la séparation d'un gaz dissous dans un liquide; je me bornerai donc à renvoyer les personnes qui voudraient approfondir cette question aux formules que j'ai données dans le présent Recueil (4e série, t. XX, p. 422-425).

§ III. — *Application à l'étude des principes immédiats en dissolution.*

1. En appliquant les lois précédentes, il est facile, en général, de s'assurer si un corps dissous dans un liquide et susceptible d'être partagé par un autre dissolvant est un principe défini ou un mélange. Il suffit, en effet, d'agiter la liqueur avec plusieurs portions successives de l'autre dissolvant, et de déterminer chaque fois le coefficient de partage. Si la liqueur est convenablement étendue, *les valeurs successives de ce coefficient seront constantes* ou sensiblement, *dans le cas d'un principe immédiat défini.*

2. Au contraire, dans le cas d'un mélange de plusieurs principes, elles varieront d'autant plus rapidement que chacun des principes mélangés sera caractérisé par un coefficient de partage plus différent des autres, les corps les plus solubles dans le second dissolvant, dans l'éther par exemple, étant éliminés plus rapidement que les autres. De là résultent certains préceptes précis pour la séparation des corps dissous. Ils sont semblables à ceux que j'ai développés dans le présent Recueil pour la séparation des carbures, $C^{2n}H^{2n+2}$, à l'aide d'un dissolvant (4e s., t. XX, p. 425, 429 et 431). Je ne crois donc pas nécessaire d'y insister davantage.

§ IV. — *Le coefficient de partage comparé avec le rapport des solubilités.*

1. Dans ce qui précède nous avons insisté surtout sur les coefficients de partage, tels qu'on les a obtenus avec des liqueurs étendues, parce que c'est le cas le plus intéressant dans les applications; mais, pour compléter la théorie, il est nécessaire d'envisager aussi les liqueurs concentrées. Or, à mesure que les liqueurs deviennent plus concentrées, il est nécessaire que le coefficient tende aussi vers une certaine limite, toutes les fois que le corps soluble possède une solubilité finie dans chacune des liqueurs. Cette limite répond à la saturation des deux liqueurs par le corps dissous; elle diffère plus ou moins de la limite relative aux liqueurs étendues.

A première vue, il semblerait que cette limite des liqueurs saturées dût être exprimée par le rapport des solubilités dans les deux liquides envisagés isolément, à la même température.

2. Cependant nous avons reconnu, non sans surprise, qu'il n'en est pas ainsi : il se passe quelque chose d'analogue à la diminution de tension de vapeur des liquides mélangés, laquelle est d'ordinaire moindre que la somme des tensions séparées.

Soit, par exemple, l'iode en présence de l'eau et du sulfure de carbone :

A 18 degrés, 10 centimètres cubes de sulfure de carbone, saturé séparément d'iode, renferment $1^{gr},85$ d'iode;

10 centimètres cubes d'eau, saturée séparément d'iode, à la même température, renferment $0^{gr},014$ (ce dernier chiffre augmente un peu avec le temps, mais à ce qu'il semble par suite d'une formation lente d'acide iodhydrique).

Le rapport de ces deux solubilités est 1 : 132.

Or, en agitant le sulfure de carbone presque saturé d'iode avec de l'eau, nous avons trouvé, à 18 degrés, que 10 centimètres cubes de la liqueur sulfocarbonique retiennent 1,74 d'iode; et 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse, 0,0042.

Le rapport des deux nombres est 1:410, c'est-à-dire que le coefficient de partage est trois fois moindre que le rapport des solubilités.

De même pour l'acide succinique en présence de l'eau et de l'éther, bien que l'écart soit moins considérable. En effet :

A 15 degrés, 10 centimètres cubes d'eau saturée séparément d'acide succinique en renferment $0^{gr},584$ (densité de la liqueur : 1,0177);

A 16 degrés, 10 centimètres cubes d'éther anhydre saturé d'acide succinique en renferment $0^{gr},056$ (densité : 0,7257).

Le rapport des solubilités est 10,4. Or, le coefficient de partage calculé pour cette même concentration serait 6,8.

Il y a cependant une objection à faire : le dernier chiffre se rapporte à l'eau saturée d'éther et à l'éther saturé d'eau, tandis que le premier se rapporte à l'eau pure et à l'éther anhydre. C'est pourquoi nous avons cru devoir répéter l'expérience en agitant l'eau et l'éther simultanément avec un excès d'acide succinique cristallisé.

A 15 degrés, 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse ainsi préparée renferment $0^{gr},609$ d'acide succinique, et 10 centimètres cubes de la liqueur éthérée $0^{gr},103$. Le rapport, 6,0, est cette fois inférieur au coefficient, 6,9.

Le coefficient de partage n'est donc pas identique, même pour les liqueurs très-concentrées, avec le rapport des solubilités.

3. Au surplus, il est facile de concevoir qu'il ne saurait en être ainsi, lorsqu'on étudie les liqueurs concentrées dans le cas où le corps soluble se mêle en toutes propor-

tions avec un des dissolvants, tout en conservant une solubilité limitée dans l'autre dissolvant. Le brome, par exemple, se mêle en toutes proportions avec le sulfure de carbone, tandis qu'il possède une solubilité limitée dans l'eau : 10 centimètres cubes d'eau saturée à 20 degrés renferment $0^{gr},325$ de brome, d'après nos expériences. Or nous avons trouvé le coefficient de partage du brome entre l'eau et le sulfure de carbone voisin de 1:80 pour presque toutes les solutions, même dans le cas extrême où 10 centimètres cubes de liqueur sulfocarbonique renfermaient $10^{gr},15$ de brome; 10 centimètres cubes de la liqueur aqueuse contenaient seulement $0^{gr},176$ de brome, c'est-à-dire la moitié de la quantité correspondante à la saturation de l'eau par le brome pur. La présence du sulfure de carbone affaiblit donc, dans tous les cas, la solubilité du brome dans l'eau. On remarquera que, dans le cas actuel, le rapport des solubilités séparées est infini, tandis que le coefficient de partage demeure compris entre d'étroites limites et toujours fini.

4. Restent à envisager les liqueurs concentrées, dans le cas où les deux solubilités sont infinies, c'est-à-dire dans le cas où le corps soluble se mêle en toutes proportions avec chacun des deux dissolvants envisagés séparément. Tel est l'acide acétique, en présence de l'eau et de l'éther. Ici se produisent des phénomènes tout particuliers.

Si l'on mêle une grande quantité d'acide acétique pur avec une petite quantité d'eau, l'éther dissout ce mélange en toutes proportions. En augmentant peu à peu la quantité d'eau, il arrive un moment où la liqueur se sépare en deux couches : ce moment dépend du rapport qui existe entre l'acide acétique et l'éther. Les deux couches ainsi formées renferment toutes deux les trois substances, eau, éther, acide acétique, en proportion notable quoique inégale dans chacune de ces couches. La proportion entre l'éther et l'eau, par exemple, n'est pas la même pour de

telles liqueurs que pour des solutions étendues d'acide acétique, l'éther se dissolvant en plus grande quantité dans l'eau chargée d'acide acétique que dans l'eau pure. C'est pourquoi, si l'on prend comme point de départ une liqueur ainsi chargée d'acide acétique et d'éther, la composition relative en éther et en acide change de nouveau, et dans une forte proportion, par l'addition d'une faible quantité d'eau. Voilà ce qui arrive pour les systèmes triples où l'eau devient prédominante. Il en est de même si l'on fait prédominer l'éther ou l'acide acétique, tout en s'arrangeant pour obtenir deux couches distinctes. En effet, la présence d'une grande quantité d'acide acétique accroît la solubilité de l'éther dans l'eau, en donnant lieu à des solutions spéciales, et l'addition de nouvelles quantités d'éther à ces dissolutions donne lieu à des phénomènes analogues à ceux qui viennent d'être décrits.

En raison de ces phénomènes complexes, c'est seulement dans la série des systèmes où la proportion d'acide acétique est beaucoup plus faible que celle de l'eau ou de l'éther, c'est seulement, dis-je, dans de tels systèmes qu'il est permis d'envisager la liqueur aqueuse et la liqueur éthérée comme jouant le rôle de dissolvants comparables pour toute la série des expériences où figure le coefficient de partage.

§ V. — *Relations entre le coefficient de partage et la composition chimique.*

Résumons maintenant en peu de mots quelques relations simples entre la composition des acides organiques et le coefficient de partage.

L'éther enlève à l'eau en plus fortes proportions :

1° *L'acide homologue le plus carburé*, comme le mon-

trent les formules des coefficients relatifs à l'acide oxalique et à l'acide succinique.

Acide oxalique..... $C^4H^2O^8 : C = 10,5 - 3,3p.$
Acide succinique..... $C^8H^6O^8 : C = 5,1 + 3p.$

On peut faire la même observation pour

L'acide acétique..... $C^4H^4O^4$,
comparé avec l'acide butyrique.. $C^8H^8O^4$,

ce dernier étant enlevé à l'eau presque en totalité, tandis que pour l'acide acétique il y a partage comparable du corps entre les deux dissolvants.

2° *L'éther enlève à l'eau un acide monobasique, de préférence à l'acide bibasique correspondant,* c'est-à-dire qui renferme la même quantité de carbone et le double d'oxygène.

Par exemple, l'acide acétique en solution étendue, $C^4H^4O^4$, fournit un coefficient C, voisin de 2;

Tandis que pour l'acide oxalique..... $C^4H^2O^8$

$$C = 10,5 - 3,3p.$$

De même l'acide butyrique, $C^8H^8O^4$, est enlevé par l'éther à l'eau presque en totalité; tandis que l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, se comporte inversement.

3° *L'éther enlève à l'eau un acide monobasique, de préférence à un acide bibasique de composition centésimale très-voisine.* Par exemple l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, est enlevé en proportion bien supérieure à l'acide succinique, $C^8H^6O^8$, toutes choses égales d'ailleurs.

4° *Les acides les moins oxygénés sont enlevés à l'eau par l'éther en proportion plus grande que les acides qui renferment autant de carbone et d'hydrogène;* ce qui s'explique par la composition élémentaire du dissolvant éthéré, plus analogue aux premiers acides qu'aux seconds.

Cette conclusion résulte de la comparaison entre les trois acides suivants.

Acide succinique.....	$C^8H^6O^8$,	C = 5,1 + 3p.
Acide malique.....	$C^8H^6O^{10}$,	C = 49 − 5,6p.
Acide tartrique.....	$C^8H^6O^{12}$,	C = 133 − 8p.

§ VI. — *Action d'un dissolvant sur deux corps pris simultanément.*

Cette action se résume par le théorème suivant :

Deux corps étant mis en présence simultanément de deux dissolvants se partagent entre eux comme si chacun de ces corps agissait isolément.

Cette relation fort importante a été vérifiée avec l'eau et l'éther sur divers mélanges acétotartriques, acétoxaliques et oxalotartriques. Elle n'est vraie que pour des liqueurs étendues.

Les expériences sont trop simples et trop faciles à reproduire pour qu'il nous semble utile d'en donner le tableau.

La relation précédente est analogue à la loi de solubilité des gaz mélangés, et elle est susceptible d'être appliquée de la même manière à la séparation graduelle des deux corps mélangés (voir *Annales de Chimie*, 4e série, t. XX, p. 425, 431).

RECHERCHES SUR LE PHTALYLE RADICAL DE L'ACIDE PHTALIQUE;

PAR M. ÉMILE ADOR
(Laboratoire du Polytechnicum de Zurich).

(EXTRAIT.)

Le chlorure de l'acide phtalique, $C^8H^4Cl^2O^2$, s'obtient facilement lorsqu'on chauffe à ébullition modérée 1 équivalent d'acide avec 2 équivalents de $PhCl^5$, pendant quatre ou cinq jours; une addition d'oxychlorure de phosphore

trent les formules des coefficients relatifs à l'acide ox
et à l'acide succinique.

Acide oxalique..... $C^4H^2O^8 : C = 10,5 - 3,3p$
Acide succinique..... $C^8H^6O^8 : C = 5,1 + 3p.$

On peut faire la même observation pour

L'acide acétique..... $C^4H^4O^4$,
comparé avec l'acide butyrique.. $C^8H^8O^4$,

ce dernier étant enlevé à l'eau presque en totalité,
que pour l'acide acétique il y a partage comparab
corps entre les deux dissolvants.

2° *L'éther enlève à l'eau un acide monobasiq*
préférence à l'acide bibasique correspondant, c'est-
qui renferme la même quantité de carbone et le d
d'oxygène.

Par exemple, l'acide acétique en solution étendue, C^4
fournit un coefficient C, voisin de 2;

Tandis que pour l'acide oxalique..... C^4

$$C = 10,5 - 3,3p.$$

facilite la réaction. Lorsque tout dégagement de l'acide chlorhydrique a cessé, on distille sur un bain d'huile l'oxychlorure, on porte ensuite la température à 190 degrés, en faisant passer un courant d'acide carbonique pour chasser les dernières traces de $PhCl^5$; enfin on distille à feu nu.

Le chlorure de l'acide phtalique est un liquide légèrement coloré en jaune, plus pesant que l'eau, sous laquelle il se décompose lentement, en régénérant de l'acide phtalique; il bout sans se décomposer à 270 degrés.

Ce chlorure doit être tenu dans des flacons bien bouchés, car il se décompose facilement à l'air humide, quoique lentement, en acide chlorhydrique et en acide phtalique anhydre, celui-ci cristallise en prismes clinorhomboïdaux paraissant hémimorphes, à faces déprimées et arêtes arrondies.

L'acide phtalique anhydre, $C^8H^4O^3$, bout à 275 degrés presque sans décomposition. Graebe place son point d'ébullition à 277 degrés (1).

Phtalyle.—Si l'on projette par petites quantités à la fois de l'argent moléculaire séché préalablement à 150 degrés, dans le chlorure et dans la proportion de 14 grammes pour 10 de chlorure, il se produit une assez vive réaction avec dégagement de chaleur; la masse devient solide, et si l'on a opéré avec précaution, les produits ne noircissent pas.

On chauffe encore le ballon pendant quelques heures à 150 degrés; on voit alors sublimer de l'acide phtalique anhydre en longues aiguilles blanches flexibles fondant à 128 degrés.

La réaction terminée, on triture avec soin le produit et on le traite par l'eau bouillante, qui dissout tout l'acide phtalique anhydre en le transformant en acide phtalique ordinaire (2).

Après le traitement par l'eau et la dessiccation, on re-

(1) *Bulletin de la Société de Chimie de Berlin*, 5e année, t. I.

(2) L'acide phtalique parfaitement pur, obtenu de l'anhydride après plusieurs cristallisations et traitement avec du charbon animal, fond à

prend par l'alcool et l'on met à digérer pendant plusieurs heures, en changeant deux ou trois fois d'alcool.

Dans le résidu, il reste du chlorure d'argent, de l'argent en excès et le phtalyle; pour retirer celui-ci, on le sublime dans un tube à combustion, à travers lequel on fait passer un faible courant d'acide carbonique. On obtient une masse jaune orangé ressemblant au nitro-anthracène. On la traite par l'eau chaude pour lui enlever un peu d'acide phtalique anhydre, et on la fait cristalliser plusieurs fois dans l'acide phénique bouillant. Après plusieurs cristallisations, le phtalyle est pur, quoique un peu coloré en jaune. L'analyse élémentaire donne la formule $C^8H^4O^2$, et les réactions conduisent à la formule $C^{16}H^8O^4$, c'est-à-dire à un équivalent double

$$(C = 12, \quad H = 1, \quad O = 16).$$

I. — 0,2187 *sublimé une fois, cristallisé dans le phénol deux fois, séché à* 200 *degrés.*

Acide carbonique....	0,5720
Eau.....	0,0617

II. — 0,2143 *sublimé deux fois et recristallisé dans le phénol, séché à* 140 *degrés.*

CO^2.....	0,5629
H^2O.....	0,0618

III. — 0,2308 *sublimé une fois et cristallisé deux fois dans le phénol, séché à* 150 *degrés.*

CO^2.....	0,6130
H^2O.....	0,0649

	I.	II.	III.	$C^8H^4O^2$.
C.....	71,3	71,63	72,43	72,73
H....	3,13	3,20	3,12	3,03

300 degrés, lorsque les cristaux n'ont pas été brisés et à 203 degrés lorsque ces mêmes cristaux ont été pulvérisés. Impur, l'acide phtalique fond beaucoup au-dessous et même à 170 degrés; obtenu par précipitation de ses sels, il fond vers 180 degrés.

Le phtalyle est insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, le sulfure de carbone et les carbures d'hydrogène. Ses seuls dissolvants sont l'acide phénique à chaud et l'acide sulfurique concentré à froid. L'alcool le précipite de ses dissolutions dans l'acide phénique. Il fond au-dessus de 300 degrés, se sublime et distille.

Le rendement en phtalyle n'est pas très-satisfaisant, car on n'obtient que 18,4 pour 100 de phtalyle, et la théorie indiquerait 65 pour 100.

Lorsqu'on chauffe sur un bain de sable du phtalyle placé au fond d'un verre recouvert d'une feuille de papier à filtrer et d'un verre de montre renversé, on remarque 4 sublimés différents; dans le verre de montre, se déposent des cristaux d'acide phtalique anhydre; sur le papier, des aiguilles orangé rouge, molles, très-solubles dans l'alcool, formées d'acide phtalique anhydre imprégné d'une résine; au fond du verre, des feuilles orangées de phtalyle, et des aiguilles de phtalyle distillé et non sublimé.

Le phtalyle s'oxyde donc à l'air; il n'y a pas d'altération semblable dans une atmosphère d'acide carbonique.

Aldéhyde diphtalique. — A froid, les alcalis n'ont point d'action sur le phtalyle et ne le dissolvent point. A l'ébullition avec une solution étendue de soude, on obtient un sel dont l'acide chlorhydrique précipite un acide volumineux, jaunâtre, insoluble dans l'eau, qu'on lave avec un peu d'alcool pour lui enlever une trace de résine.

Ce même acide se forme lorsqu'on fait agir le sodium sur le phtalyle en suspension dans de l'alcool ordinaire.

Cet acide est très-peu soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les carbures d'hydrogène. Il est soluble dans le phénol à chaud, dans les alcalis et les carbonates. Il fond au-dessus de 300 degrés, en se décomposant en phtalyle, en acide phtalique anhydre et en un autre acide, sur lequel je reviendrai plus loin.

Sec, il forme une poudre blanche excessivement légère,

sans forme cristalline distincte. L'ammoniaque le dissout et, chauffée au bain-marie, la dissolution laisse déposer du phtalyle, en perdant l'excès d'ammoniaque.

Le liquide ammoniacal neutre, filtré, mêlé de nitrate d'argent et laissé à lui-même réduit l'argent, ce qui porte à croire que cet acide est en réalité un aldéhyde acide dérivé du phtalyle par une simple addition d'eau

$$C^{16}H^8O^4 + H^2O = C^{16}H^{10}O^5 = C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} COOH & COH \\ CO & CO \end{matrix} \right\} C^6H^4.$$

Ce serait l'aldéhyde acide de l'acide diphtalique.

Si l'on chauffe du phtalyle avec une solution concentrée d'hydrate de potasse, on obtient d'abord l'aldéhyde acide de l'acide diphtalique, puis l'acide diphtalique, et si l'on continue à chauffer jusqu'à fondre l'acide avec la potasse, on obtient de l'acide phtalique.

L'acide nitrique et autres oxydants transforment l'aldéhyde en acide diphtalique. Il suffit même de dissoudre, au contact de l'air, l'aldéhyde d'acide diphtalique dans la soude, de le précipiter par l'acide chlorhydrique et de répéter cette opération six fois pour obtenir l'acide diphtalique.

L'aldéhyde acide diphtalique chauffé à 180 degrés pendant six heures, soit à vase ouvert, soit dans un tube scellé à la lampe, entre en fusion. Le corps cristallin et sec qui se produit contient de l'acide phtalique, du phtalyle et un acide résineux qui peut produire des aiguilles prismatiques microscopiques blanches, fort peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et se dissolvant dans la soude, mais lentement.

Acide diphtalique. — On obtient ce nouvel acide par l'action prolongée des alcalis à chaud et au contact de l'air sur le phtalyle, plus promptement par l'acide nitrique. Tous les autres oxydants sont sans effet sur lui, à cause de son insolubilité, excepté le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique, qui agissent lentement et imparfaitement.

Pour obtenir l'acide phtalique en quantité assez grande, il faut employer l'acide nitrique concentré avec addition d'un peu d'acide sulfurique, qui accélère la réaction, et se servir de phtalylé bien pulvérisé. On chauffe légèrement jusqu'à disparition des vapeurs rutilantes; le phtalyle dont la couleur est orangée est transformé en une poudre blanche cristalline. On délaye dans l'eau, et au bout de vingt-quatre heures on filtre. On lave le produit avec un peu d'alcool chaud qui enlève une résine.

On purifie cet acide par précipitation fractionnée d'un sel alcalin; les premiers précipités sont beaucoup plus colorés que les derniers.

L'acide diphtalique a donné à l'analyse :

I.	Séché à 110 degrés.....	0,2337
	CO^2.....	0,5370
	H^2O.....	0,0753
II.	Séché sur l'acide sulfurique.....	0,2834
	CO^2.....	0,6505
	H^2O.....	0,0880
III.	Séché à 150 degrés.....	0,2220
	CO^2.....	0,5132
	H^2O.....	0,0691
IV.	0,2807 séché sur l'acide sulfurique.	
	CO^2.....	0,6415
	H^2O.....	0,0887
V.	0,2349 séché sur l'acide sulfurique.	
	CO^2.....	0,5523
	H^2O.....	0,0787
VI.	0,2460 séché sur du chlorure de calcium.	
	CO^2.....	0,5744
	H^2O.....	0,0843

Cet acide est très-stable; on doit user de précaution à la combustion, qui est difficile.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C..	62,66	62,6	63,04	62,68	64,12	63,8
H..	3,5	3,4	3,4	3,51	3,7	3,8

Calculé pour

$C^{16}H^{10}O$

C..	64,4
H.....	3,4

L'acide diphtalique est une poudre cristalline, formée de feuilles microscopiques ou d'aiguilles; presque insoluble dans l'eau, l'alcool ou l'éther; peu soluble dans les carbures d'hydrogène, le chloroforme, ou le sulfure de carbone, facilement dans le phénol, d'où il cristallise en fines aiguilles jaunâtres. Pur, il fond à 265 degrés, émet immédiatement des bulles et laisse sublimer de l'acide phtalique anhydre, fondant à 127 degrés. Tenu en fusion pendant une heure à 260 degrés, il est complétement transformé en acide phtalique anhydre et en phtalyle.

Diphtalate d'argent. — On l'obtient en ajoutant du nitrate d'argent à une solution concentrée de diphtalate d'ammoniaque; il se dépose lentement des cristaux en aiguilles assez solubles à chaud dont la formule est

$(C^8H^3O^3Ag)^2$.

Le *diphtalate de soude* se présente en masse amorphe de couleur orange et hygroscopique; celui de potasse est plus hygroscopique que celui de soude.

Le *diphtalate de baryte* s'obtient en dissolvant à froid l'acide dans une solution de baryte, et précipitant l'excès par l'acide carbonique. On évapore dans le vide et l'on obtient le sel sous forme de paillettes cristallines très-solubles dans l'eau, point dans l'alcool. A l'analyse il a donné

$C^{16}H^8O^6Ba, 2H^2O$.

Le *diphtalate de cuivre* s'obtient par le diphtalate d'ammoniaque et le sulfate de cuivre; précipité blanc volumineux insoluble dans l'eau.

Le *diphtalate de plomb* s'obtient de la même manière par l'acétate de plomb; précipité blanc insoluble.

Le *diphtalate de zinc* est un sel coloré en orangé rouge, de composition incertaine.

L'acide sulfurique concentré dissout l'acide diphtalique; si l'on chauffe peu de temps et si l'on verse dans l'eau, on obtient l'anhydride de l'acide diphtalique. Il fond à 228 degrés et régénère l'acide lentement quand on le chauffe avec de l'eau ou mieux encore avec une solution de soude.

Le brome dissout l'acide diphtalique à froid; la solution évaporée laisse l'acide diphtalique intact.

Action du perchlorure de phosphore sur le phtalyle.— J'ai chauffé dans un tube scellé 1 équivalent de phtalyle et 2 équivalents de $PhCl^5$ à 160 degrés; cinq heures ont suffi pour achever la réaction. La pression dans le tube était assez forte; à l'ouverture, il s'échappe du gaz chlorhydrique, le phtalyle a disparu, on a une liqueur brun clair et des cristaux blancs. Les cristaux sont insolubles dans l'eau, à peine solubles dans l'alcool, mieux dans la benzine, d'où ils cristallisent sous forme de tablettes hexagonales incolores, fondant à 248 degrés, se solidifiant à 196 degrés et refondant ensuite à 233 degrés. Ce corps se sublime peu, mais distille incolore et se prend en cristaux par le refroidissement; il donne aussi une huile ayant l'odeur du chlorure de benzoyle. Traité par la soude concentrée, il se résinifie.

On peut l'obtenir en tables parfaitement incolores d'un blanc mat.

A l'analyse, j'ai obtenu des chiffres correspondant à la formule $C^8H^3ClO^2$; c'est un produit de substitution, dans lequel un équivalent H du noyau aromatique a été remplacé par un équivalent de Cl.

Chauffé avec une solution alcoolique concentrée de potasse, il s'y dissout; il se forme un acide que l'addition d'un acide précipite sous forme de tables hexagonales microscopiques peu solubles dans l'alcool, pas dans l'eau, solubles dans la benzine, fondant vers 250 degrés en noircissant et en donnant un sublimé de fines aiguilles. Il ne renferme pas de chlore.

Action du brome sur le phtalyle. — Le brome agit aussi par substitution sur le phtalyle, qu'il dissout à froid; si l'on

chauffe, il s'échappe de l'acide bromhydrique et l'on obtient une masse qui, dissoute dans la benzine, donne d'abord par cristallisation un peu de phtalyle non attaqué, puis des tables hexagonales mélangées d'aiguilles.

1 équivalent de phtalyle et 2 de brome ont été chauffés au bain-marie, dans un tube en présence de l'eau, jusqu'à disparition du brome. En ouvrant le tube, il y a peu de pression, mais en évaporant, il s'échappe beaucoup d'acide bromhydrique et il reste un corps qui, dissous dans la benzine, donne, outre un peu de phtalyle, des tablettes hexagonales blanches représentant $C^{16}H^{7}BrO^{4}$, ce qui justifie la formule du phtalyle $C^{16}H^{8}O^{4}$.

Une solution de potasse dans l'alcool agit à chaud sur ce corps avec formation de bromure de potassium.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid le phtalyle en prenant une couleur brune; l'eau le précipite intact. Il n'en est pas de même si l'on chauffe; au bout d'un certain temps, sans qu'il soit nécessaire d'élever la température jusqu'au point d'ébullition de l'acide, l'eau ne précipite plus rien. Si l'on neutralise par la baryte, dont on enlève l'excès par l'acide carbonique, et qu'on évapore à siccité, on obtient un sel coloré en rouge brun, très-soluble dans l'eau, ayant la formule $C^{16}H^{6}O^{4}Ba$, $2SO^{3}$. L'acide, séparé du sel de baryte, n'a pu être amené à cristallisation; il est fort soluble dans l'eau ou dans l'alcool, et lorsqu'on évapore les solutions, il reste un sirop épais brun.

Produit résineux provenant du traitement par l'alcool des produits de l'action de l'argent sur le chlorure de l'acide phtalique.

Ce produit fond au-dessous de 100 degrés; il est presque insoluble dans l'eau; traité par le carbonate de soude, il laisse du phtalyle impur et une résine soluble dans l'alcool d'où l'eau la précipite; elle est soluble dans l'éther, sans caractère acide et renferme 70 pour 100 de carbone et 4 pour 100 d'hydrogène.

Le produit dissous par la solution de carbonate de soude, précipité par l'acide chlorhydrique, a été séché et traité par l'alcool, qui dissout une petite quantité d'une résine acide. Il reste de l'acide diphtalique.

Résumé.

L'action de l'argent sur le chlorure de l'acide phtalique donne exclusivement du phtalyle, ayant la formule $C^{16}H^8O^4$, comme le prouve, par substitution, le produit de $C^{16}H^7BrO^4$; par oxydation, l'acide diphtalique $C^{16}H^{10}O^6$.

L'acide diphtalique qu'on obtient ainsi provient probablement du monochlorure phtalique qui se trouve avec le dichlorure. — Les résines doivent leur formation à une réaction secondaire, décomposition partielle du phtalyle par oxydation, qui donne d'abord un aldéhyde se résinifiant facilement.

Enfin l'acide phtalique anhydre qui se reproduit provient, soit de l'acide diphtalique qui, en fondant, se décompose en phtalyle et en anhydride phtalique; soit, par oxydation, du phtalyle, de l'acide diphtalique et de la décomposition des résines.

Les corps étudiés dans ce Mémoire sont donc :

$C^{16}H^8O^4$, phtalyle,

d'où, 1° par addition d'une molécule d'eau,

$C^{16}H^{10}O^5$, aldéhyde acide de l'acide diphtalique;

2° par oxydation,

$C^{16}H^{10}O^6$, acide diphtalique;

3° par action du brome sur le phtalyle,

$C^{16}H^7BrO^4$, monobromophtalyle;

4° par action du perchlorure de phosphore sur le phtalyle,

$C^{16}H^6Cl^2O^4$, dichlorophtalyle.

SUR LES PHOSPHINES AROMATIQUES;

PAR M. A.-W. HOFMANN (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

L'auteur a tenté d'appliquer à la préparation des phosphines aromatiques la méthode qui a servi à obtenir les phosphines méthylées et éthylées, et qui consiste à chauffer l'iodure de phosphonium (iodhydrate d'hydrogène phosphoré) avec les iodures de méthyle, d'éthyle, etc., en présence de l'oxyde de zinc. En ce qui concerne la phénylphosphine et la toluylphosphine, ces essais ont donné des résultats négatifs. Ces bases, qui seraient de l'aniline ou de la toluidine, dont l'azote serait remplacé par le phosphore, ne se produisent pas par l'action de l'iodure de phosphonium sur le chlorure de phényle ou de toluyle. Par contre, on a réussi à préparer la benzylphosphine et la dibenzylphosphine, qui se produisent toutes deux par la réaction du chlorure de benzyle $C^6H^5.CH^2Cl$ sur l'iodure de phosphonium en présence de l'oxyde de zinc.

Benzylphosphine : $C^7H^9P = \left.\begin{matrix} C^6H^5.CH^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} P$. — On chauffe pendant six heures, à 160 degrés, un mélange de chlorure de benzyle brut (2 mol.), d'iodure de phosphonium (2 mol.) et d'oxyde de zinc (2 mol.). La réaction terminée, les tubes renferment une masse cristalline compacte, mais qui se boursoufle à l'ouverture des tubes, en même temps qu'elle dégage des torrents d'hydrogène phosphoré.

Le produit solide de la réaction étant distillé avec de l'eau, il passe un liquide oléagineux plus dense que l'eau, doué d'une odeur caractéristique persistante. Ce corps a été purifié par distillation dans un courant d'hydrogène; la plus grande partie passe à 80 degrés : c'est la benzylphosphine.

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin*, t. V, p. 100.

Au contact de l'air, ce corps s'échauffe à tel point que sa température s'élève à 100 degrés et au-dessus, et qu'il répand d'épaisses fumées blanches. Insoluble dans l'eau, la benzylphosphine se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther. Comme les autres phosphines primaires, elle forme avec l'acide iodhydrique un iodhydrate cristallin qu'on obtient sous forme d'un précipité, en ajoutant à la base de l'acide iodhydrique. Ce sel se dissout à chaud dans l'acide iodhydrique, qui le laisse déposer par le refroidissement en aiguilles blanches, longues de plus d'un centimètre, lesquelles se décomposent au contact de l'eau, en acide et en base. Lavé à l'éther anhydre, et séché à 100 degrés dans un courant d'hydrogène, il présente la composition exprimée par la formule $C^7H^{10}PI$.

L'équation suivante rend compte de la formation de la benzylphosphine

$$2C^7H^7Cl + 2[H^3P.HI] + ZnO = 2[(C^7H^7)H^2P,HI] + ZnCl^2 + H^2O.$$

Dibenzylphosphine : $C^{14}H^{15}P = \left.\begin{matrix} C^6H^5.CH^2 \\ C^6H^5.CH^2 \\ H \end{matrix}\right\}$ P. — Ce corps reste dans le résidu aqueux d'où la benzylphosphine a été séparée par distillation. Au bout de quelque temps, ce résidu se prend en une bouillie de cristaux que l'on sépare par compression de l'eau mère, et que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool bouillant additionné de charbon animal. De la solution alcoolique la dibenzylphosphine se dépose sous forme d'aiguilles brillantes, souvent groupées en étoiles ou en faisceaux.

Ces cristaux fondent à 205 degrés; ils sont insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid, assez solubles dans l'alcool bouillant, presque insolubles dans l'éther. A une température élevée, la dibenzylphosphine se volatilise, non sans décomposition partielle. Elle ne présente pas de propriétés basiques : on n'a pas réussi à la combiner avec un acide. Par ce caractère elle se distingue nettement des

éthyls et des méthylphosphines secondaires, comme aussi par la manière dont elle se comporte avec l'oxygène. Tandis que ces bases exposées à l'air, à la température ordinaire, s'enflamment, la dibenzylphosphine n'est pas altérée par l'oxygène, même lorsqu'on élève la température. Elle prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$2C^7H^7Cl + H^3P.HI + ZnO = (C^7H^7)^2HP.HI + ZnCl^2 + H^2O.$$

SUR LES PRODUITS D'OXYDATION DES MÉTHYLPHOSPHINES ET DES ÉTHYLPHOSPHINES ;

PAR M. A.-W. HOFMANN (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Ces produits se forment par l'action de l'acide nitrique sur les phosphines primaires, secondaires et tertiaires. Ce sont des acides très-stables et peu volatils, et qui présentent les relations de composition les plus simples avec l'acide phosphorique lui-même. Ayant soumis à l'action de l'acide nitrique la méthylphosphine, la diméthylphosphine, l'éthylphosphine et la diéthylphosphine, M. Hofmann a obtenu les acides *phosphiniques* que nous allons décrire sommairement d'après lui.

Acide monométhylphosphinique, $CH^4PO^3 = (CH^3)H^2PO^2$. — On obtient ce corps en dirigeant un courant lent de monométhylphosphine dans de l'acide nitrique fumant. On peut employer la monométhylphosphine brute, qui renferme plus ou moins d'hydrogène phosphoré libre. Celui-ci s'enflamme au contact de l'acide nitrique fumant et produit de petites explosions, mais qui deviennent de plus en plus rares à mesure que la méthylphosphine devient plus pure. Il se forme ainsi, indépendamment de l'acide monométhylphosphinique, une certaine quantité d'acide phosphorique. La réaction terminée, on évapore au bain-marie

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* zu Berlin, t. VI, p. 104.

pour chasser l'acide nitrique, on redissout le résidu dans l'eau et l'on fait bouillir la solution avec de l'oxyde de plomb. Il se forme un sel de plomb insoluble qu'on reprend par l'acide acétique. Celui-ci laisse du phosphate de plomb et dissout le monométhylphosphinate. On décompose la solution par l'hydrogène sulfuré, on filtre et l'on chasse l'acide acétique par l'évaporation. Il reste un résidu oléagineux qui se prend bientôt en une masse cristalline blanche analogue au blanc de baleine : c'est l'acide *monométhylphosphinique*. Il forme une masse cristalline confuse, hygroscopique, mais non déliquescente. Il est soluble dans l'eau, et la solution possède une saveur acide agréable. Il se dissout pareillement dans l'alcool, moins bien dans l'éther; toutefois la solution alcoolique n'est pas précipitée par l'éther. La stabilité de ce corps est très-remarquable. Il n'est pas altéré par l'acide nitrique fumant. Il fond à 105 degrés, et peut être volatilisé, en grande partie, sans décomposition.

Il forme deux séries de sels : les uns sont acides et renferment $(CH^3)HMPO^3$; les autres sont neutres et renferment $(CH^3)M^2PO^3$.

Lorsqu'on sature l'acide monométhylphosphinique par l'oxyde d'argent et qu'on évapore la solution en consistance sirupeuse, le *monométhylphosphinate argentique* (acide) cristallise en belles aiguilles incolores, qui se dédoublent facilement au contact de l'eau ou même de l'alcool en sel diargentique (neutre) et en acide libre. Pour obtenir le sel *diargentique* $(CH^3)Ag^2PO^3$, on précipite l'acide, neutralisé par l'ammoniaque, par le nitrate d'argent. C'est un précipité blanc amorphe. On obtient deux *monométhylphosphinates de plomb* en faisant bouillir une solution aqueuse d'acide méthylphosphinique avec de l'oxyde de plomb en quantité insuffisante pour la saturation complète. Le sel neutre $(CH^3)PbPO^3$ se précipite sous forme d'une poudre blanche, dense, amorphe. Le sel acide reste en dissolution et cristallise par le refroidissement

sous forme de longues aiguilles brillantes et incolores. Par l'action de l'eau, ce sel acide se dédouble, comme le sel d'argent, en sel neutre et en acide libre. Le *monométhylphosphinate de baryum* a été obtenu par saturation d'une solution bouillante d'acide méthylphosphinique avec du carbonate de baryum, évaporation du liquide filtré en consistance sirupeuse, et précipitation par l'alcool. C'est un sel acide $(CH^3)^2 H^2 Ba P^2 O^6$, et constitue une poudre cristalline formée par des aiguilles microscopiques.

Acide diméthylphosphinique $(CH^3)^2 HPO^2$. — Obtenu par l'action de l'acide nitrique fumant sur une solution chlorhydrique de diméthylphosphine. La liqueur est évaporée à siccité avec addition d'acide chlorhydrique pour mieux chasser l'acide nitrique. Le résidu est traité par l'oxyde d'argent dans le but d'enlever les dernières portions d'acide chlorhydrique. La solution argentine est décomposée par l'hydrogène sulfuré, puis filtrée et évaporée de nouveau au bain-marie. Le résidu se prend peu à peu en une masse blanche analogue à la paraffine et qui brunit à l'air. C'est l'acide *diméthylphosphinique*. Cet acide est très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 76 degrés. A une température plus élevée, il distille sans altération. Son sel d'argent renferme $(CH^3)^2 Ag PO^2$. On l'obtient sous forme d'aiguilles fines feutrées, en saturant l'acide libre par l'oxyde d'argent, évaporant et précipitant la solution concentrée par l'alcool.

Acide éthylphosphinique $(C^2H^5) H^2 PO^2$. — On le prépare en faisant réagir l'acide nitrique fumant sur l'éthylphosphine selon le procédé qui a été indiqué à propos de l'acide méthylphosphinique. Par son aspect et ses propriétés, il ressemble à ce dernier. Il fond à 44 degrés et peut être distillé. Il est très-soluble dans l'eau, mais est difficilement mouillé par ce liquide au commencement. Sa composition a été établie par l'analyse de son sel d'argent $(C^2H^5) Ag^2 PO^2$. On a obtenu ce dernier en saturant partiellement l'acide par l'oxyde d'argent et précipitant la

solution concentrée par l'alcool. C'est une poudre amorphe jaunâtre insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Acide diéthylphosphinique $(C^2H^5)^2HPO^2$. — Il prend naissance par l'action de l'acide nitrique sur la diéthylphosphine. On l'a obtenu sous forme d'un liquide qui ne s'est point solidifié à — 25 degrés. Sa composition a été établie par l'analyse du sel d'argent qui a été préparé comme le monométhylphosphinate d'argent.

Les corps qui viennent d'être décrits se forment par la fixation directe de l'oxygène sur les phosphines primaires et secondaires, comme l'oxyde de triéthylphosphine de MM. Hofmann et Cahours se forme par la fixation d'un atome d'oxygène sur la triéthylphosphine, comme l'acide phosphorique lui-même se forme par fixation de O^4 sur l'hydrogène phosphoré lorsque ce dernier s'oxyde sous l'influence de l'acide nitrique. On a en effet :

$$H^3P + O^4 = H^3PO^4$$
$$(CH^3)HP^2 + O^3 = (CH^3)H^2PO^3$$
$$(CH^3)^2HP + O^2 = (CH^3)^2HPO^2$$
$$(CH^3)^3P + O = (CH^3)^3PO$$

Les corps ainsi formés se placent à côté de l'acide phosphorique, comme les acides cacodylique et méthylarsénique, autrefois découverts par MM. Bunsen et Baeyer, et l'oxyde de triméthylarsine, de M. Cahours, se groupent autour de l'acide arsénique.

Série phosphinique.	*Série arsénique.*	*Série phosphinique.*	*Série arsénique.*
HO, HO, HO } PO	HO, HO, HO } AsO	CH^3, CH^3, HO } PO	CH^3, CH^3, HO } AsO
Acide orthophosphorique.	Acide orthoarsénique.	Acide diméthylphosphinique.	Acide diméthylarsénique.
CH^3, HO, HO } PO	CH^3, HO, HO } AsO	CH^3, CH^3, CH^3 } PO	CH^3, CH^3, CH^3 } AsO
Acide monométhylphosphinique.	Acide monométhylarsénique.	Oxyde de triméthylphosphine.	Oxyde de triméthylarsine.

RECHERCHES SUR L'ÉTAT DES SELS DANS LES DISSOLUTIONS;

PAR MM. BERTHELOT ET L. DE SAINT-MARTIN.

§ I. — *Méthode et mode opératoire.*

1. Étant connues les lois suivant lesquelles un corps se partage entre deux dissolvants, on peut en conclure l'existence et la proportion de ce corps dans une liqueur donnée, par exemple dans une dissolution aqueuse, ce qui fournit une méthode nouvelle pour aborder le problème si controversé de l'état des corps, des sels en particulier, dans les dissolutions.

Tel est le point de départ du présent travail, et nous devons d'abord faire voir comment on peut appliquer la méthode à l'étude des questions suivantes, auxquelles nous nous sommes surtout attachés :

1° État véritable des sels acides en dissolution;

2° Partage d'une même base entre divers acides.

2. Il résulte des Mémoires précédents :

Que l'éther et l'eau se partagent, suivant des lois définies, les acides organiques et, en général, les corps qui sont solubles dans ces deux dissolvants;

Que l'éther enlève à l'eau seulement des traces des acides sulfurique et chlorhydrique.

Nous avons en outre constaté sur un certain nombre de sels alcalins que l'éther n'enlève à l'eau aucune trace desdits sels alcalins qu'elle tient en dissolution.

3. Partant de ces principes, on peut juger de *l'état d'un sel acide en dissolution;* à cet effet, nous agitons un volume déterminé d'une solution titrée de ce sel avec un volume connu d'éther.

Trois cas peuvent se présenter :

1° L'eau décompose entièrement le sel acide en sel

neutre et en acide libre. Dans ce cas, la solution devra céder à l'éther une quantité d'acide égale à celle que lui céderait dans les mêmes circonstances une solution d'acide pur de même titre alcalimétrique.

2° L'eau décompose partiellement le sel acide, de sorte que la solution renferme un mélange de sel acide, de sel neutre et d'acide libre; alors la quantité de ce dernier enlevée par l'éther nous servira à calculer, à l'aide du coefficient de partage, celle qui, avant l'agitation, existait à l'état libre dans la dissolution.

3° L'eau n'exerce aucune action sur le sel acide. Dans ce cas, avant comme après l'agitation, l'éther demeurera parfaitement neutre au tournesol.

4. Les recherches exposées dans les Mémoires précédents ayant démontré que le coefficient de partage entre l'eau et l'éther varie avec la température et avec la concentration de la liqueur aqueuse, il est nécessaire, pour donner à la méthode toute l'exactitude qu'elle comporte, de faire une expérience comparative avec l'acide du sel sur lequel on opère. A cet effet, on en prépare une solution de même titre acidimétrique que celle du sel acide; puis on détermine le coefficient de partage entre cette solution et l'éther, en employant des volumes de ces liquides précisément égaux à ceux qui ont servi dans l'expérience sur le sel acide; de plus, les deux essais doivent être faits simultanément, pour que les conditions de température soient identiques.

Dans le cas où le sel acide est complétement séparé en acide libre et sel neutre, les deux essais fourniront le même titre. Dans le cas contraire, on trouvera un titre plus faible pour le sel acide; on pourra chercher, par voie de tâtonnements, quelle est la solution d'acide libre qui cède à l'éther la même proportion dudit acide; mais ces tâtonnements ne sont nécessaires que pour des liqueurs très-concentrées. Toutes les fois que la liqueur est étendue, on

calcule la proportion d'acide libre dans la solution du sel acide d'après la quantité trouvée pour la solution de l'acide libre, c'est-à-dire en admettant que les quantités d'acide libre cédées à l'éther par les deux solutions sont proportionnelles aux quantités qui y demeurent dissoutes : la somme des deux quantités dissoutes par l'eau et par l'éther après agitation fournit la quantité d'acide préexistante. Ce calcul suppose que le coefficient de partage est constant, ce qui est sensiblement vrai pour les liqueurs étendues (*voir* p. 409).

5. D'après ce qui précède, nous admettrons que l'éther agité avec une solution aqueuse (saturée d'éther) met en évidence un état préexistant, et non point consécutif à son action. On relatera plus bas (p. 436) des expériences faites sur le bisuccinate de potasse, expériences qui donnent à cette hypothèse, très-vraisemblable *à priori,* un grand degré de probabilité, sinon de certitude.

6. Soit maintenant le second problème, à savoir l'*état de partage d'une même base entre deux acides dans une dissolution;* pour le déterminer, voici comment on opère.

On choisit la solution aqueuse d'un sel neutre, formé par un acide que l'éther enlève à l'eau en proportion notable; à cette dissolution on ajoute un autre acide dont le coefficient de partage est très-différent du premier, puis on agite la dissolution supposée homogène avec de l'éther et l'on détermine l'état final des deux liqueurs par des essais alcalimétriques, ou tout autre mode de dosage. Comme contrôle, on opère simultanément et dans les mêmes conditions de température avec les solutions séparées des deux acides mis en expérience, et l'on emploie deux solutions qui renferment sous le même volume des poids de chacun des acides équivalents entre eux et au poids du sel dissous.

7. Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse d'expé-

rimenter sur deux acides, dont les équivalents respectifs soient p et q.

Il faudra préparer :

1° Une solution renfermant le poids p du premier acide sous un volume déterminé, tel qu'un litre;

2° Une solution renfermant le poids q du second acide dans un litre;

3° Une troisième solution renfermant, dans un litre, p parties de l'un des acides exactement neutralisé par une base quelconque, et q parties de l'autre acide à l'état libre.

Il n'est pas inutile de remarquer que ces trois solutions auront le même titre acidimétrique.

Cela fait, on prend trois flacons bouchés à l'émeri, et l'on introduit dans le premier, par exemple, 100 centimètres cubes de la première liqueur; dans le second, 100 centimètres cubes de la deuxième liqueur; dans le troisième, 100 centimètres cubes de la troisième liqueur; puis on verse dans chacun d'eux le même volume d'éther, par exemple 50 centimètres cubes. On procède alors à l'agitation, et l'on détermine deux par deux les titres acides des trois solutions éthérées et des trois solutions aqueuses, c'est-à-dire la quantité d'acide contenue dans un même volume, 10 centimètres cubes, par exemple, de chacune de ces solutions. Le rapport entre le titre acide de la solution éthérée et le titre acide de la solution aqueuse correspondante équivaut à ce que nous avons appelé le coefficient de partage.

8. Voici les différents cas qui peuvent se présenter :

1° Les deux acides sont tels que le premier acide a un coefficient de partage assez notable, celui du second acide étant nul. Ce cas est le plus simple, et la quantité du premier acide enlevée par l'éther servira à déterminer celle qui existe à l'état libre dans la solution aqueuse, par un simple calcul de proportionnalité; toujours en supposant les liqueurs convenablement étendues, de façon à permettre

d'attribuer au coefficient de partage une valeur constante égale à sa limite. Si la concentration des liqueurs ne permettait pas cette hypothèse, il faudrait chercher par tâtonnements, à l'aide de diverses dissolutions du premier acide, quelle est celle qui cède à l'éther la même quantité que la liqueur mise en expérience. On peut aussi employer les formules de la page 403, à une température définie.

2° Les deux acides sont susceptibles d'être partiellement enlevés à l'eau par l'éther; mais leur coefficient de partage est différent. S'il était identique, le problème serait évidemment indéterminé; et s'il différait peu, la méthode offrirait peu de certitude. Cependant on peut arriver à la solution du problème, au moins d'une façon très-approximative, pourvu que la différence entre les deux coefficients de partage soit notable.

Soient, en effet, α et β les valeurs de ces coefficients, déterminés dans les expériences faites avec les liquides équivalents qui renferment les acides séparés; soient T et T' les titres acidimétriques (exprimés en divisions de la liqueur alcaline qui a servi à les mesurer) d'un certain volume de la solution aqueuse et du même volume de la solution éthérée, dans l'expérience faite avec le liquide qui renferme les deux acides simultanément, en présence d'une même base.

Le titre acide T correspond à deux acides distincts; soient X et Y les titres inconnus qui correspondraient à chacun d'eux; nous aurons

$$X + Y = T.$$

Les quantités de liqueur alcaline servant de mesure aux mêmes acides dans la solution éthérée seront exprimées par les nombres respectifs

$$X\alpha \quad \text{et} \quad Y\beta,$$

en admettant que les liqueurs soient assez étendues pour

que les coefficients de partage puissent être regardés comme constants; on aura donc

$$X\alpha + Y\beta = T',$$

d'où l'on tirera

$$Y = \frac{T' - T\alpha}{\beta - \alpha}$$

et

$$X = \frac{T\beta - T'}{\beta - \alpha}.$$

Les deux quantités X et Y des acides contenus dans la liqueur aqueuse sont donc déterminées d'une manière générale.

Cependant, si les deux coefficients sont identiques,

$$\alpha = \beta; \quad \text{alors} \quad \beta - \alpha = 0,$$

et il devient impossible de déterminer X et Y.

On voit par là que la détermination de ces deux valeurs sera d'autant plus précise que $\beta - \alpha$ sera plus grand, c'est-à-dire que la différence entre les deux coefficients de partage est plus considérable.

Dans le cas particulier où l'un d'eux est nul, $\alpha = 0$; alors

$$Y = \frac{T'}{\beta} \quad \text{et} \quad X = T - \frac{T'}{\beta},$$

résultat conforme à ce qui a été dit plus haut.

Si les liqueurs sont trop concentrées pour que l'on puisse admettre que le coefficient de partage est réduit à sa limite, il faudra regarder α et β comme des variables de la forme

$$\alpha = M + Np \text{ (*voir* p. 403)},$$

M, N étant des constantes déterminées pour chaque acide

par une série spéciale d'expériences, et p étant pris pour une inconnue, laquelle est proportionnelle à X.

On obtient ainsi des équations du second degré pour déterminer les valeurs de X et de Y. Mais, en général, le calcul peut être simplifié en admettant que le coefficient de partage est réduit à sa limite, c'est-à-dire constant.

9. Dans tous les cas, ces équations donnent le moyen de déterminer les quantités d'acides contenues à l'état libre *après l'agitation* dans les liqueurs aqueuse et éthérée. Pour parler avec toute rigueur, nos résultats ne s'appliquent donc pas précisément à l'eau pure, mais à l'eau saturée d'éther (dont elle dissout un dixième de son volume environ). Bien que cette réserve semble peu importante, il est cependant nécessaire de la faire pour ne pas se méprendre sur la portée rigoureuse des conclusions qui pourraient être tirées des expériences.

10. Exposons diverses précautions relatives au *mode opératoire*. Par ce qui précède, on a pu voir que toutes les expériences consistent à agiter les solutions à étudier avec de l'éther, et à faire ensuite deux essais alcalimétriques pour déterminer : 1° la quantité d'acide contenue dans un volume déterminé d'éther; 2° la quantité d'acide contenue dans un même volume d'eau.

Les déterminations étaient toujours répétées, après une nouvelle période d'agitation, de façon à vérifier que le partage était bien réellement arrivé à sa limite.

L'agitation se faisait le plus souvent dans un flacon de 250 à 300 grammes bouché à l'émeri et entouré d'eau froide; 400 à 500 secousses vigoureuses suffisaient, en général, pour produire un état final invariable, et quand, au bout de quelques minutes de repos, le contenu du flacon s'était séparé en deux couches bien nettes, on enlevait, à l'aide de pipettes jaugées, les quantités de liqueur aqueuse et de liqueur éthérée nécessaires à la détermination des titres acidimétriques.

Le plus souvent on pouvait, en observant les précau-

tions convenables, puiser directement dans les flacons qui avaient servi à l'agitation, et sans séparer au préalable les deux couches liquides; mais, dans certains essais délicats, par exemple, quand l'éther n'enlevait à l'eau que des traces des substances qu'elle renfermait, il était nécessaire de débarrasser chaque liquide des gouttelettes imperceptibles de l'autre qu'il pouvait encore tenir en suspension. On obtenait au mieux ce résultat par la décantation de chacun d'eux, suivie de filtration. Il est inutile d'ajouter qu'on se mettait soigneusement à l'abri des pertes par évaporation que la volatilité de l'éther eût pu rendre très-considérables. A cet effet, ce qu'il y a de plus simple, c'est d'opérer la filtration dans des entonnoirs très-petits, couverts avec une plaque de verre rodé et complétement remplis : on recueille le produit dans des vases de très-petite capacité.

Quand l'éther devait être employé en très-petite quantité, par rapport à la solution aqueuse avec laquelle il fallait l'agiter, ce qui arrivait dans quelques essais, nous nous servions pour l'expérience d'une burette de verre munie d'un robinet à l'émeri, d'une capacité de 125 à 150 centimètres cubes. L'étroitesse de cet instrument permettait à l'éther de se rassembler à la partie supérieure en une couche notable, dans laquelle on puisait directement avec une pipette jaugée; on soutirait ensuite par le robinet la couche aqueuse inférieure.

Pour déterminer le titre acidimétrique de l'éther, on y ajoutait deux fois son volume d'alcool (rigoureusement neutre); le liquide ainsi obtenu pouvait se mêler à l'eau en toute proportion, et l'on procédait alors à l'essai.

Comme liqueur acidimétrique, nous nous servions d'une solution de baryte; cette solution, que M. Berthelot a fait substituer dans son laboratoire aux autres liqueurs alcalines précédemment employées, présente sur ces dernières le double avantage de ne jamais contenir de carbonates

alcalins solubles, — ce qui rend très-nets les changements de couleur du tournesol, — et de conserver, pour peu qu'on en prenne soin, une inaltérabilité et une constance de titre beaucoup plus considérables qu'on ne le croirait au premier abord. Par exemple, dans l'espace de deux mois, une solution de baryte, dont $26^{cc},8$ correspondaient à 200 milligrammes d'acide sulfurique anhydre et dont on se servait journellement, n'a baissé que de deux divisions ($26^{cc},6$).

La purification des liquides employés dans nos expériences était faite avec le plus grand soin. A cet effet, l'éther était agité avec son volume d'eau pour le priver d'alcool, puis distillé sur de la chaux vive. On le conservait dans des vases bien remplis, à l'abri de la lumière; au moment des essais, on le saturait d'eau et l'on en vérifiait soigneusement la neutralité.

L'eau distillée était bouillie à l'avance et conservée dans des vases bien clos, pour la purger d'acide carbonique et d'ammoniaque, qui eussent entravé les essais alcalimétriques.

§ II. — *État des sels acides en dissolution.*

Nous avons étudié séparément les sels acides formés par les acides monobasiques et les sels acides formés par les acides polybasiques.

Au point de vue des théories reçues, la constitution de ces deux classes de sels doit être fort différente.

En effet, les sels acides des acides polybasiques sont des sels normaux dans lesquels l'eau remplace une portion de la base nécessaire pour saturer l'acide, ou, ce qui est la même chose, l'hydrogène remplace une portion du métal constitutif des sels neutres :

Oxalates neutres.....	$C^4M^2O^8$	ou $C^4O^6, 2MO$,
Oxalates acides.....	C^4HMO^8	ou $C^4O^6, MO.HO$,
Acide oxalique.....	$C^4H^2O^8$	ou $C^4O^6, 2HO$.

Au contraire, les sels acides des acides monobasiques, tels que les biacétates, sont formés par simple juxtaposition d'une molécule de sel neutre avec une molécule acide :

Acétate neutre.....	$C^4H^3MO^4$,
Acide acétique.....	$C^4H^4O^4$,
Acétate acide.....	$C^4H^3MO^4$, $C^4H^4O^4$.

La constitution de ces deux classes de sels est donc fort différente; les derniers, suivant toute probabilité, doivent être moins stables.

Cependant les expériences thermochimiques de MM. Favre et Silbermann (1), et de divers autres, tendraient à exclure également l'existence des sels acides en présence de l'eau, qu'il s'agisse des sels monobasiques, tels que les biacétates, ou des sels bibasiques, tels que les bioxalates. Mais ces expériences ne nous semblent pas offrir le degré de précision nécessaire pour décider la question : l'un de nous se propose d'y revenir au point de vue calorimétrique.

Les résultats auxquels il est déjà arrivé ne confirment pas en effet les conclusions précédentes dans toute leur étendue. En attendant que le moment soit venu de les publier, nous allons présenter une nouvelle étude de la question abordée par une méthode toute différente, qui est celle que nous venons d'exposer.

On verra que cette méthode confirme les inductions de la théorie chimique, c'est-à-dire qu'elle établit une différence marquée entre les sels acides des acides bibasiques, lesquels existent, au moins en partie, en présence de l'eau, et sont décomposés progressivement par celle-ci, à mesure qu'on en accroît la proportion : tandis que les sels acides des acides monobasiques sont tout d'abord entièrement décomposés.

Voici les expériences faites par la méthode des dissolvants. Commençons par les acides monobasiques : acide acétique et acide benzoïque.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVII, p. 413 et 426.

§ III. — *Sels acides formés par l'acide acétique.*

1. *Biacétate de soude.* — On a préparé les liquides suivants :

a. Une solution renfermant, sur un volume total de 250 centimètres cubes, 25 grammes d'acide acétique cristallisable;

b. Une seconde solution renfermant également, sur un volume total de 250 centimètres cubes, 25 grammes d'acide acétique cristallisable, et en outre 34 grammes d'acétate de soude fondu, quantité de sel nécessaire pour la formation du biacétate.

Dans un premier flacon, on a introduit 200 centimètres cubes de *a* et 60 centimètres cubes d'éther; dans un second flacon, 200 centimètres cubes de *b* et 60 centimètres cubes d'éther; puis on a procédé simultanément à l'agitation et à l'analyse des deux couches aqueuses et des deux couches éthérées.

Voici les résultats numériques de ces essais :

		Quantités d'acide acétique monohydraté contenues dans 10 centimètres cubes.		
		1re série.	2e série.	Rapport.
		gr	gr	
a	Couche éthérée.....	0,464	0,458	1,8
	Couche aqueuse.....	0,831	0,840	
b	Couche éthérée.....	0,442	0,456	1,8
	Couche aqueuse.....	0,806	0,848	

2. On pourrait objecter à ces expériences que le biacétate ne préexistait pas, et qu'il ne s'est pas formé pendant les opérations. C'est pourquoi l'essai a été répété une troisième fois, en opérant de la façon suivante :

Sur 34 grammes d'acétate de soude fondu, rapidement pulvérisés dans un mortier de verre, on a versé 25 grammes d'acide acétique cristallisable; on a trituré jusqu'à en-

tière solidification, de façon à former réellement le sel acide que l'on se proposait d'étudier; cela fait, on a dissous dans l'eau le biacétate ainsi formé, de façon à obtenir 250 centimètres cubes de liquide. Afin de prévenir, s'il était possible, l'influence d'une décomposition lente, on a procédé aussi promptement que possible à l'agitation avec l'éther et aux essais alcalimétriques. Les résultats ont été identiques avec ceux de l'expérience précédente.

Ces expériences montrent que le biacétate de soude, sel qui peut cependant être isolé sous forme de cristaux, n'existe pas en dissolution, du moins en proportion notable.

3. Voici, enfin, une autre série d'essais, faits dans le but de voir si un grand excès d'acide acétique, mis en présence du sel neutre, ou un grand excès d'acétate neutre, mis en présence de l'acide acétique, détermine la formation du sel acide.

On a préparé les six liquides suivants, renfermant sous volume de 250 centimètres cubes :

1re couple (excès d'acétate).	1.	10 centim. cubes d'acide acétique cristallisable.
	2.	10 — — et 35 grammes d'acétate de soude cristallisé.
2e couple.	3.	20 centim. cubes d'acide acétique.
	4.	20 — — et 35 grammes d'acétate sodique cristallisé.
3e couple (excès d'acide).	5.	40 centim. cubes d'acide acétique.
	6.	40 — — et 35 grammes d'acétate sodique cristallisé.

On a pris 200 centimètres cubes de chacune de ces solutions, et on les a agités avec 60 centimètres cubes d'éther.

Les résultats ont encore été les mêmes que ci-dessus, ainsi qu'on peut s'en assurer en jetant les yeux sur le tableau suivant :

			Quantités d'acide acétique monohydraté libre contenues dans 10 centimètres cubes. (gr)	Rapport.
1re couple.	1	Couche éthérée.....	0,203	1,8
		Couche aqueuse....	0,365	
	2	Couche éthérée.....	0,191	1,8
		Couche aqueuse....	0,362	
2e couple.	3	Couche éthérée.....	0,419	1,73
		Couche aqueuse....	0,728	
	4	Couche éthérée.....	0,414	1,76
		Couche aqueuse....	0,731	
3e couple.	5	Couche éthérée.....	0,811	1,8
		Couche aqueuse....	1,462	
	6	Couche éthérée.....	0,799	1,8
		Couche aqueuse....	1,457	

§ IV. — *Sels acides formés par l'acide benzoïque.*

Bibenzoate de potasse. — On a préparé les liquides suivants :

a. Une solution aqueuse renfermant, sur 200 centimètres cubes, 0gr,260 d'acide benzoïque pur;

b. Une seconde solution renfermant également, sur 200 centimètres cubes, une quantité équivalente de bibenzoate, soit 0gr,610.

On a agité 200 centimètres cubes de chacun de ces liquides avec 60 centimètres cubes d'éther.

Voici les résultats numériques de ces deux expériences :

		Acide benzoïque libre contenu dans 10 centimètres cubes. (gr)
a	Couche éthérée.....	0,0450
	Couche aqueuse.....	0,0011
	Couche éthérée.....	0,0470
	Couche aqueuse.....	0,0010

Le bibenzoate de potasse n'existe donc pas en solution

étendue, quoiqu'il puisse être obtenu aisément sous forme cristalline; mais l'eau sépare les composants de ce sel, lorsqu'elle en opère la dissolution.

§ V. — *Sels acides formés par les acides polybasiques.*

1. Tels sont les sels acides formés par l'acide oxalique et par l'acide succinique.

Exposons d'abord les résultats obtenus sur les oxalates acides, tels que les bioxalates de potasse et d'ammoniaque, et sur le quadroxalate de potasse. Cette comparaison est fort intéressante. En effet, les deux premiers sels sont des sels normaux, dans lesquels l'eau joue le rôle d'une base proprement dite; le quadroxalate, au contraire, est assimilable au biacétate, c'est-à-dire qu'il est formé par l'addition d'un sel normal, le bioxalate, avec l'acide lui-même : C^4HKO^8, $C^4H^2O^8$. Cette distinction théorique va se retrouver dans les résultats de nos expériences.

2. *Bioxalates de potasse et d'ammoniaque.* — On a préparé les quatre liquides suivants renfermant, sur 1 litre :

1re couple.	1.	17 grammes de bioxalate de potasse.
	2.	6 grammes d'acide oxalique libre.
2e couple.	3.	25 grammes de bioxalate d'ammoniaque.
	4.	10,5 grammes d'acide oxalique.

Les solutions 1 et 2 ont le même titre acide; même remarque pour les solutions 3 et 4.

Nous avons vérifié en outre que le bioxalate de potasse pur et le bioxalate d'ammoniaque pur sont insolubles dans l'éther anhydre, aussi bien que les sels neutres correspondants.

Ces études préliminaires étant exécutées, on a agité 200 centimètres cubes de chacune des solutions précédentes avec 100 centimètres cubes d'éther, et l'on a procédé aux essais alcalimétriques. L'expérience était faite en été.

Les résultats obtenus sont essentiellement comparatifs; on les a consignés dans le tableau suivant :

			Acide oxalique contenu dans 10 centimètres cubes.
1re couple.	1	Couche éthérée.....	0,0003
		Couche aqueuse.....	0,0583
	2	Couche éthérée.....	0,0034
		Couche aqueuse.....	0,0567
2e couple.	3	Couche éthérée.....	0,0004
		Couche aqueuse.....	0,1040
	4	Couche éthérée.....	0,0065
		Couche aqueuse.....	0,1000

De ce tableau il résulte d'abord que les bioxalates de potasse et d'ammoniaque sont partiellement décomposés par l'eau. En effet, l'éther a enlevé à la solution 1 (bioxalate de potasse) et à la solution 3 (bioxalate d'ammoniaque) une certaine quantité d'acide oxalique; tandis que le même dissolvant est sans action sur les bioxalates cristallisés. On a vérifié d'ailleurs que la substance dissoute par l'éther est bien de l'acide oxalique et non un sel acide : car cette substance s'évapore sans résidu sur une lame de platine, dans le cas du bioxalate de potasse, et elle ne contient pas d'azote dans le cas du bioxalate d'ammoniaque.

Les bioxalates sont donc décomposés en partie en acide oxalique libre et oxalates neutres, lorsqu'on les dissout dans l'eau. Cependant il ressort des mêmes nombres que la décomposition est très-incomplète, le sel acide subsistant en majeure partie dans la dissolution. En effet, la dissolution aqueuse de bioxalate de potasse (17 grammes par litre) a cédé à 10 centimètres cubes d'éther 0,0003 d'acide oxalique; tandis que la solution aqueuse d'acide oxalique de même titre (6 grammes par litre) a cédé au même dissolvant 0,0034. Il résulte de ces nombres que la quantité de

sel décomposée est environ un dixième dans une solution renfermant 17 grammes de sel anhydre par litre.

Dans une solution renfermant 25 grammes de bioxalate d'ammoniaque au litre, la quantité de sel décomposé est représentée par le rapport 0,00042 : 0,0065, c'est-à-dire environ un seizième, d'après le tableau ci-dessus.

3. L'expérience suivante a été faite dans le but de savoir si l'addition d'une certaine quantité de sel neutre augmente la stabilité du sel acide.

A cet effet, dans la solution de bioxalate signalée plus haut, on a versé une solution de potasse en quantité nécessaire pour ramener à l'état de sel neutre la dixième partie du sel acide.

D'autre part, à la solution d'acide oxalique correspondante, on a ajouté un volume d'eau suffisant pour que son titre acide fût amené à être le même que celui de la liqueur précédente.

On a ensuite agité 200 centimètres cubes de chacune des solutions ainsi modifiées avec 100 centimètres cubes d'éther, et l'on a procédé aux essais dont voici les résultats :

		Acide oxalique libre contenu dans 10 centimètres cubes.
1	Couche éthérée.....	0,00015
	Couche aqueuse.....	0,05600
2	Couche éthérée.....	0,00320
	Couche aqueuse.....	0,05410

Si l'on compare ces chiffres avec ceux du tableau précédent, on voit que le rapport entre l'acide libre enlevé par l'éther à la solution de bioxalate et l'acide enlevé par l'éther à la solution aqueuse d'acide oxalique est devenu 15 : 320 au lieu de 30 : 340; c'est-à-dire que la proportion de bioxalate décomposée est moindre que dans les expériences précédentes; on est donc amené à la conclusion suivante : la

présence d'une certaine quantité de sel neutre augmente la stabilité du sel acide dans la dissolution.

4. *Quadroxalate de potasse.*— Dans le but d'examiner l'influence exercée par un excès d'acide, nous avons opéré sur le quadroxalate de potasse. A cette fin on a préparé les liquides suivants :

1° Une solution aqueuse renfermant, par litre, 16 grammes de quadroxalate de potasse;

2° Une seconde solution aqueuse renfermant, par litre, 10 grammes d'acide oxalique sec, c'est-à-dire une liqueur de même titre acide.

On a agité 200 centimètres cubes de chacune de ces liqueurs avec 100 centimètres cubes d'éther.

Voici les résultats obtenus :

		Quantités d'acide oxalique libre contenues dans 10 centimètres cubes.
		gr
1	Couche éthérée.....	0,0038
	Couche aqueuse.....	0,0870
2	Couche éthérée.....	0,0058
	Couche aqueuse.....	0,0890

L'examen de ce tableau montre que l'acide libre dans la solution du quadroxalate est à l'acide oxalique contenu dans une solution de même titre qui ne renferme pas d'alcali dans le rapport de 38 : 58; il en représente les deux tiers. Or c'est précisément le titre qui répond à une séparation du quadroxalate en bioxalate et acide libre,

$$C^4HKO^8C^4H^2O^8 = C^4HKO^8 + C^4H^2O^8.$$

D'où il résulte :

1° Que le quadroxalate de potasse en dissolution se comporte exactement comme un mélange de bioxalate de potasse et d'acide oxalique libre;

2° Que la présence de cet acide libre a pour effet d'aug-

menter considérablement la stabilité du bioxalate, au point que l'eau ne paraît plus le décomposer sensiblement.

Ainsi le quadroxalate joue, par rapport au bioxalate, le même rôle que le biacétate par rapport à l'acide acétique.

On remarquera encore que la stabilité du bioxalate se trouve accrue, soit par la présence d'une certaine quantité d'oxalate neutre, soit par la présence d'une certaine quantité d'acide oxalique libre, c'est-à-dire par la présence des produits qui résultent de la décomposition du sel isolé par l'eau. Ce résultat pouvait être prévu, puisque la décomposition a pour effet de produire un certain équilibre entre quatre substances, savoir : l'eau et le bioxalate d'une part, l'oxalate neutre et l'acide oxalique libre d'autre part. (*Voir* la *Statique des réactions éthérées*, *Annales de Chimie*, 3e série, t. LXVIII, p. 349.)

§ VI. — *Bisuccinates de potasse et d'ammoniaque.*

1. Les sels acides formés par l'acide succinique se prêtent très-bien au genre de recherches dont nous nous occupons. En effet, ces corps ne sont pas solubles dans l'éther anhydre, tandis qu'ils le sont notablement dans l'eau ; ce qui permet d'employer des solutions concentrées, beaucoup plus concentrées notamment que celles des bioxalates. En outre, l'acide succinique a un coefficient de partage assez notable, c'est-à-dire qu'il se partage d'une manière plus marquée entre l'éther et l'eau que l'acide oxalique, circonstance qui rend notre méthode plus sensible dans les déterminations effectuées à l'aide des sels acides de l'acide succinique.

Aussi avons-nous pu, non-seulement constater la décomposition partielle des bisuccinates par l'eau, mais encore vérifier, à l'aide de ces corps, que la quantité de sel décomposé s'accroît d'un manière continue avec la dilution.

Enfin, nous avons, à l'aide des bisuccinates, obtenu une

confirmation du principe fondamental de notre méthode, à savoir que les phénomènes observés manifestent un état préexistant.

En effet, si la décomposition d'un bisuccinate en acide libre et sel neutre est produite par l'eau seule, elle ne doit pas être influencée par la présence d'un excès d'éther; mais si l'éther la détermine, l'action décomposante doit croître avec la proportion d'éther.

2. L'expérience suivante avait précisément pour objet de vérifier si les phénomènes observés sont indépendants du volume de l'éther, comparé au volume de l'eau. Pour faire cette expérience, il est nécessaire que les solutions aqueuses à la fin de l'essai soient identiques; il faut donc tenir compte au début de la proportion inégale d'acide libre que l'éther doit enlever à l'eau.

Nous avons préparé :

1° Une solution renfermant 8 grammes de bisuccinate de potasse dans 200 centimètres cubes : le dissolvant employé n'était pas l'eau pure, mais l'eau saturée d'éther à la température de l'expérience.

2° Une solution analogue renfermant 2 grammes de bisuccinate de potasse et 0,6 d'acide succinique libre, dans 50 centimètres cubes.

Les 50 centimètres cubes de la première solution ont été agités avec 200 centimètres cubes d'éther; tandis que les 200 centimètres cubes de la seconde solution ont été agités seulement avec 50 centimètres cubes d'éther. Voici les nombres obtenus.

		Quantité d'acide libre contenue dans 10 cc.
1.	Couche éthérée	0,035
	Couche aqueuse	0,204
2.	Couche éthérée	0,035
	Couche aqueuse	0,208

Ces chiffres peuvent être regardés comme identiques.

Le rapport entre les volumes respectifs de l'eau et de l'éther étant 4 : 1 dans le premier essai, et 1 : 4 dans le second, c'est-à-dire variant comme 1 : 16, le principe général de la méthode se trouve vérifié avec une grande précision.

On a étudié ensuite l'état des bisuccinates de potasse et d'ammoniaque en dissolution.

3. *Bisuccinates de potasse.* — On a préparé les liquides suivants :

Une solution aqueuse d'acide succinique pur ;

Une solution de potasse pure ; celle-ci a été amenée, par addition d'eau, à une concentration telle, que 10 centimètres cubes de la solution d'acide succinique, colorés par quelques gouttes de tournesol, fussent exactement ramenés au bleu par 10 centimètres cubes de la solution de potasse.

Puis on a introduit :

Dans un flacon 1 (bisuccinate de potasse).	100 centimètres cubes de la solution d'acide succinique, 50 centimètres cubes de potasse, 60 » d'éther.
Dans un flacon 2 (acide succinique de même titre).	50 centimètres cubes de la solution d'acide succinique, 100 centimètres cubes d'eau distillée, 60 centimètres cubes d'éther.

Après l'agitation, les essais ont donné les résultats suivants :

		Quantités d'acide succinique sec et libre contenues dans 10 centimètres cubes.
		gr
Flacon 1	Couche éthérée...	0,0075
	Couche aqueuse ..	0,2025
Flacon 2	Couche éthérée...	0,0255
	Couche aqueuse...	0,1980

Le bisuccinate de potasse est donc décomposé par l'eau,

attendu que sa dissolution aqueuse cède à l'éther de l'acide succinique libre (0,0075); tandis que le sel sec est insoluble dans l'éther, comme nous l'avons vérifié. Nous avons vérifié également que la matière dissoute par l'éther est de l'acide succinique libre, exempt d'alcali.

Quant à la quantité décomposée, elle est donnée par le rapport du titre de la solution éthérée, obtenue avec le bisuccinate, au titre de la solution éthérée, obtenue avec l'acide succinique pur, soit $\frac{75}{256}$, c'est-à-dire 29,4 pour 100, chiffre qui se rapporte à la concentration définie par les nombres du tableau.

4. *Bisuccinate d'ammoniaque.* — Les solutions nécessaires ont été préparées de la même manière que pour le bisuccinate de potasse.

Voici les résultats :

		Quantités d'acide contenues dans 10 centimètres cubes.
		gr
Flacon 1 (Bisuccinate d'ammoniaque).	Couche éthérée..	0,0076
	Couche aqueuse.	0,1600
Flacon 2 (Acide succinique du même titre).	Couche éthérée..	0,0232
	Couche aqueuse.	0,1530

Ainsi le bisuccinate d'ammoniaque est décomposé par l'eau dans l'état de dissolution, et la décomposition a lieu dans la proportion de 33 pour 100, pour la liqueur précédente.

Il s'agit maintenant de déterminer l'influence qu'exerce sur la stabilité des sels acides la présence d'un excès, soit du sel neutre, soit de l'acide libre.

5. *Influence d'un excès d'acide.* — On a préparé, comme il a été dit plus haut, deux solutions rigoureusement équivalentes, l'une d'acide succinique, l'autre d'ammoniaque.

Puis on a introduit :

Dans un flacon 1	150 centimètres cubes de la solution d'acide succinique, 50 centimètres cubes de la solution ammoniacale, 60 centimètres cubes d'éther.
Dans un flacon 2	50 centimètres cubes d'eau, 100 » de la solution d'acide succinique, 60 centimètres cubes d'éther.

Ces solutions sont préparées de telle sorte, que, dans le premier flacon, un équivalent de bisuccinate d'ammoniaque, $C^8H^9NO^8$, est en présence de $\frac{1}{2}$ $C^8H^6O^8$, et que la solution aqueuse du flacon n° 2 a le même titre acidimétrique que celle du flacon n° 1.

Voici les résultats :

		Quantités d'acide succinique libre contenues dans 10 centimètres cubes.	Rapport.
		gr	
Flacon 1.	Couche éthérée...	0,0125	0,072
	Couche aqueuse...	0,1755	
Flacon 2.	Couche éthérée...	0,0282	0,143
	Couche aqueuse...	0,1900	

Le rapport 0,072 étant sensiblement la moitié du rapport 0,143, on arrive à cette conclusion que, dans les conditions de concentration où l'expérience a été faite, l'addition d'un demi-équivalent d'acide succinique à un équivalent de bisuccinate d'ammoniaque donne à ce dernier sel une stabilité telle, qu'il n'est plus décomposé par l'eau d'une façon appréciable. La présence de l'acide libre accroît donc la stabilité du sel acide, précisément comme avec les bioxalates.

6. *Influence d'un excès de sel neutre.* — Nous avons observé que l'addition d'un demi-équivalent de succinate neutre à un équivalent de succinate acide d'ammoniaque

a fait tomber la quantité du sel décomposé de 33 à 25 pour 100, dans les mêmes conditions de concentration.

Ainsi la stabilité du sel acide est accrue, soit par la présence d'un excès du sel neutre, soit par la présence d'un excès de l'acide libre. On voit encore que ce dernier agit d'une manière plus efficace que le sel neutre, les deux corps étant employés à équivalents égaux. Par exemple, le bisuccinate d'ammoniaque, mis en présence d'un demi-équivalent de sel neutre (poids qui contient la même quantité d'alcali), est décomposé dans la proportion d'un quart; tandis que le même sel est à peine décomposé en présence d'une quantité équivalente d'acide libre. On a fait la même observation sur le quadroxalate de potasse.

7. Examinons maintenant l'*influence de la dilution* sur la décomposition du sel acide par l'eau.

On a préparé une solution de bisuccinate de potasse, par le même procédé que ci-dessus, et une solution d'acide succinique de même titre; puis, en étendant des volumes déterminés de ces liqueurs avec de l'eau en quantité suffisante, on a préparé deux solutions quatre fois aussi étendues que les premières, et deux autres solutions huit fois aussi étendues.

On a agité des volumes égaux des solutions ainsi obtenues avec des quantités égales d'éther, et les résultats ont été les suivants :

			Quantités d'acide contenues dans 100 centim. cubes.	Quantités de sel décomposé sur 100 parties.
1°	Bisuccinate de potasse normal.	Couche éthérée.	0,0085	30
		Couche aqueuse.	0,2010	
	Acide succinique de même titre.	Couche éthérée.	0,0280	
		Couche aqueuse.	0,1975	
2°	Bisuccinate de potasse au quart.	Couche éthérée.	0,0025	34,6
		Couche aqueuse.	0,0530	
	Acide succinique de même titre.	Couche éthérée.	0,0073	
		Couche aqueuse.	0,0540	

3°	Bisuccinate de potasse au huitième	Couche éthérée.	0,0016	42,6
		Couche aqueuse.	0,0261	
	Acide succinique de même titre.	Couche éthérée.	0,0038	
		Couche aqueuse.	0,0272	

La quantité du sel décomposé s'accroît donc lentement et d'une manière continue avec la dilution.

8. Résumons en peu de mots les résultats de cette étude sur l'état des sels acides en dissolution.

1° *Les sels acides formés par les acides monobasiques n'existent pas en dissolution étendue.*

2° *Les sels acides formés par les acides polybasiques subsistent, au contraire, mais à l'état de décomposition partielle.* — Il est probable que cette proposition s'applique également aux acides monobasiques à fonction mixte, tels que les acides alcools, l'acide salicylique, par exemple.

Les sels acides se comportent donc comme les éthers, qui éprouvent de la part de l'eau une décomposition partielle (1).

3° *La quantité des sels acides qui est décomposée dans leurs dissolutions s'accroît lentement et d'une manière continue avec la dilution.* — C'est encore la même relation générale qui caractérise l'action de l'eau sur les éthers (2).

4° *Elle varie d'une manière continue avec le rapport qui existe entre le sel neutre et l'acide excédant; et elle varie de telle sorte que la stabilité du sel acide est accrue soit par la présence d'un excès du sel neutre, soit par la présence d'un excès d'acide libre.*

Ce sont toujours là des relations tout à fait comparables à celles qui caractérisent la formation des éthers. En effet,

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVIII, p. 229.

(2) Même Recueil, 3e série, t. LXVIII, p. 300.

la proportion d'un éther neutre qui peut se former en présence d'une même quantité d'eau est accrue soit par la présence d'un excès d'acide, soit par la présence d'un excès d'alcool (1). Cet accroissement de stabilité s'explique, parce que, dans tous les cas, il se produit un certain équilibre entre quatre composants opposés, deux à deux, qui sont, dans le cas des éthers, l'acide et l'alcool d'une part, l'éther et l'eau d'autre part; dans le cas des sels acides, l'acide libre et le sel neutre d'une part, le sel acide et l'eau d'autre part. Tout accroissement survenu dans la proportion de l'un des quatre corps se traduit par une variation correspondant dans le système réciproque (2).

Bref, les lois de la statique des réactions éthérées, que l'un de nous a étudiées en détail avec M. Péan de Saint-Gilles, régissent également la statique des réactions exercées par l'eau sur les sels acides. Il est probable qu'il en est de même pour les sels doubles, pour les alcoolates alcalins et pour une multitude d'autres combinaisons que l'eau détruit en partie, en en régénérant les composants.

§ VII. — *Partage d'une même base entre deux acides.*

On a préparé des solutions renfermant par litre un demi-équivalent en grammes du corps à étudier, pour les acides, et un équivalent pour les sels. Ce sont, comme on le voit, des solutions normales, dans le dernier cas, et demi-normales dans le premier, si nous nous servons du langage généralement usité dans les traités d'analyses volumétriques.

Les solutions titrées contenaient donc par litre :

La 1re : 30^{gr} d'acide acétique monohydraté ($C^4H^4O^4$).

La 2e : 18,25 d'acide chlorhydrique (HCl).

(1) Même Recueil, 3e série, t. LXVIII, p. 307, 311, 317.

(2) Même Recueil, 3e série, t. LXVIII, p. 359.

La 3e : 24,50 d'acide sulfurique (SO^4H).
La 4e : 22,5 d'acide oxalique ($C^4H^2O^8$).
La 5e : 82 d'acétate sodique ($C^4H^3NaO^4$).
La 6e : 58,5 de chlorure de sodium (NaCl).

Quand le mélange de ces solutions pouvait produire un précipité, par suite de leur trop grande concentration et en vertu des lois de Berthollet, il était nécessaire de les étendre d'eau préalablement. On signalera plus loin les cas particuliers où cette précaution a été nécessaire.

En général, voici comment on a opéré. Dans la solution aqueuse d'un sel neutre formé par un acide que l'éther enlève à l'eau en proportion notable, on ajoute un autre acide, dont le coefficient de partage est très-différent du premier; puis on agite le tout avec de l'éther et l'on détermine l'état final de la liqueur. On fait la même expérience avec le mélange réciproque, c'est-à-dire avec le sel neutre du second acide, mis en présence du premier. Enfin on opère simultanément et dans les mêmes conditions avec deux autres liqueurs de même titre acide, mais renfermant chacune un seul des acides qui peuvent prendre naissance ou subsister dans la solution fondamentale. — On fait d'ailleurs varier dans celle-ci l'acide additionnel par degrés successifs, en commençant par de très-petites quantités, et l'on vérifie la nature réelle des corps dissous par l'éther.

I. — *Action sur l'acétate de soude des acides chlorhydrique, sulfurique, oxalique et tartrique.*

1. — Pour les deux premiers de ces acides, on a fait dans trois flacons les mélanges suivants :

Flacon 1.	Flacon 2.	Flacon 3.
100 cc acétate de soude.	100 cc acétate de soude.	100 cc eau.
50 acide chlorhydrique.	50 acide sulfurique.	50 acide acétique.
100 éther.	100 éther.	100 éther.

On a donc mis en présence, dans la première expérience, 2 équivalents d'acétate de soude et 1 d'acide chlorhydrique; dans la deuxième, 2 équivalents d'acétate de soude et 1 d'acide sulfurique; enfin, la troisième a servi de comparaison. Rappelons d'ailleurs que l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique en solutions étendues ne sont pas enlevés par l'éther à l'eau en proportion sensible.

Voici les résultats :

		Quantités d'acide acétique libre contenues dans 10 centimètres cubes.
		gr
Flacon 1...	Couche éthérée.....	0,034
	Couche aqueuse.....	0,073
Flacon 2...	Couche éthérée.....	0,034
	Couche aqueuse.....	0,074
Flacon 3...	Couche éthérée.....	0,032
	Couche aqueuse.....	0,072

Il résulte de ces chiffres que les *acides chlorhydrique et sulfurique décomposent totalement* (ou sensiblement) *les acétates alcalins* en solution aqueuse étendue, attendu que le partage de l'acide entre l'éther et l'eau s'opère de la même manière dans les flacons qui contiennent l'acétate de soude, ou dans celui qui renferme l'acide acétique libre.

Les expériences exécutées avec les solutions réciproques d'acide acétique et de chlorure de sodium, employées dans les mêmes rapports équivalents, ont donné des résultats identiques, que nous ne croyons pas utile de reproduire ici.

Nous avons obtenu les mêmes résultats pour l'*acide oxalique,* agissant sur l'acétate de soude.

Enfin, l'*acide tartrique* lui-même exerce la même action sur l'acétate de soude; seulement, à cause de la faible solubilité du bitartrate de soude, il a fallu étendre les liqueurs. Remarquons que l'acide tartrique n'est enlevé par l'éther

à l'eau qu'en quantité presque insignifiante. Nous allons donner encore cette expérience.

Voici comment on a composé les mélanges :

Flacon 1.	Flacon 2.
10 cc solution demi-normale d'acide tartrique.	10 cc acide acétique.
10 solution normale d'acétate de soude.	50 eau.
40 eau.	50 éther.
50 éther.	

		Quantités d'acide acétique contenues dans 10 centimètres cubes.
		gr
Flacon 1.....	Couche éthérée.....	0,0175
	Couche aqueuse	0,0400
Flacon 2.....	Couche éthérée.....	0,0180
	Couche aqueuse	0,0400

II. — *Action de l'ammoniaque sur les acétates alcalins et les oxalates alcalins.*

L'ammoniaque étant enlevée par l'éther à l'eau en proportion notable, tandis que la potasse et la soude ne le sont pas, on peut rechercher si l'ammoniaque partage ces acides avec ces bases, dans les dissolutions salines. Dans nos expériences, qu'il serait trop long de rapporter en détail, attendu qu'elles ont été faites par la même méthode que les précédentes, nous n'avons pas observé de partage appréciable. Les alcalis fixes déplacent donc entièrement, ou à peu près, l'ammoniaque dans les solutions salines : ce résultat est confirmé par les expériences thermochimiques, comme l'un de nous le démontrera ailleurs.

III. — *Action de l'acide oxalique sur le chlorure de sodium.*

On a fait dans deux flacons les mélanges suivants :

Flacon 1.	Flacon 2.
100 cc acide oxalique.	100 cc acide oxalique.
50 chlorure de sodium normal.	50 eau.
100 éther.	100 éther.

On avait donc en présence, dans le flacon n° 1, un équivalent de chlorure de sodium et un équivalent d'acide oxalique ($C^4H^2O^8$).

Après l'agitation, les essais alcalimétriques ont conduit aux chiffres suivants :

		Volume de la liqueur normale employée pour la neutralisation de 10 centimètres cubes.
Flacon 1.....	Couche éthérée...	1,75
	Couche aqueuse...	24,90
Flacon 2.....	Couche éthérée...	1,91
	Couche aqueuse...	28,80

Dans cette expérience, le calcul conduit à cette conclusion qu'un dixième environ de l'acide oxalique s'est converti en bioxalate et a décomposé environ 5 pour 100 du chlorure de sodium. Ce résultat est du reste confirmé par le fait suivant : les liqueurs sur lesquelles nous avons opéré étaient aussi concentrées que le permettait la faible solubilité du bioxalate de soude. Aussi ne pouvait-il s'en déposer aucune trace; mais, dès qu'on augmentait la proportion des corps dissous, le bioxalate se séparait en cristaux.

De nouveaux essais ont donné les mêmes résultats; ils ont fait voir de plus qu'un grand excès de chlorure de sodium n'apporte pas de changement très-sensible dans la quantité de ce sel décomposée par l'acide oxalique.

La méthode que nous venons de signaler s'applique à

une multitude de problèmes de statique chimique; il suffira d'en avoir signalé le principe : chacun imaginera facilement les applications.

RECHERCHES THERMIQUES SUR LE SOUFRE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Le soufre dissous dans le sulfure de carbone, sous l'influence de la lumière solaire, donne naissance à du soufre insoluble : cette découverte intéressante a été faite récemment par M. Lallemand. Je l'ai vérifiée, et j'ai reconnu que la lumière électrique, concentrée par un miroir, produit le même effet. La lumière du magnésium agit également et peut servir à constater le fait dans un cours public; toutefois son action est lente et doit être prolongée pendant plusieurs minutes pour devenir nettement perceptible devant un auditoire. Au contraire, la lumière Drummond ne produit pas les mêmes effets d'une manière appréciable.

On peut encore fondre du soufre octaédrique à une température inférieure à 130 degrés, puis le laisser se solidifier lentement en l'exposant au soleil; après cristallisation, la surface du soufre est recouverte d'une pellicule de soufre insoluble. En opérant à l'ombre et d'une manière comparative, la transformation n'a pas lieu en proportion sensible.

Cependant on peut empêcher la formation du soufre insoluble dans la dissolution sulfocarbonique, en saturant à l'avance le liquide avec un corps qui a la propriété de déterminer le changement inverse, tel que l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de carbone, chargé de soufre et d'hydrogène sulfuré, et introduit dans un tube scellé à la lampe, peut

être exposé au soleil indéfiniment, sans déposer de soufre insoluble. Cette expérience est fort intéressante au point de vue de la théorie des actions de contact. Elle ne réussit complétement que si l'air a été soigneusement exclu; sinon il se produit d'abord un léger dépôt, dû à quelque réaction oxydante; puis la liqueur éclaircie se conserve indéfiniment.

Dans tous les cas, la formation photogénique du soufre insoluble exige la dissolution ou la fusion préalable du soufre; car le soufre octaédrique exposé au soleil n'éprouve pas le plus léger changement à la température ordinaire. Cette formation a lieu seulement sous l'influence de la portion extrême du spectre, dite des rayons chimiques. C'est pour cela que la lumière électrique et celle du magnésium la produisent, mais non la lumière Drummond; elle est donc assimilable aux effets photographiques ordinaires.

2. J'ai entrepris quelques recherches sur le mécanisme thermochimique de ces transformations. Il s'agit de savoir si la formation du soufre insoluble sous l'influence de la lumière répond à une absorption de chaleur, c'est-à-dire à un certain travail effectué par la lumière, ou bien si cette même formation répond à un dégagement de chaleur, auquel cas la lumière jouerait seulement le rôle d'un agent propre à déterminer la réaction. La réaction, en un mot, est-elle endothermique ou exothermique?

Pour répondre à cette question, il faut déterminer les quantités de chaleur mises en jeu :

1° Dans la dissolution du soufre octaédrique;

2° Dans sa fusion;

3° Dans la transformation du soufre octaédrique en soufre insoluble.

3. *Chaleur de dissolution du soufre octaédrique.* — J'ai trouvé que la dissolution de 1 gramme de soufre, dans le sulfure de carbone, absorbe $12^{cal},8$ (moyenne de dix

déterminations, qui ne sont pas écartées de la moyenne de plus de 1 calorie). Cette quantité est un peu plus faible lorsque le soufre est employé en grande quantité, par exemple lorsqu'il forme le quart du poids du dissolvant; mais la différence est trop petite pour y insister, car elle n'excède pas 1 calorie.

4. *Chaleur de fusion du soufre octaédrique.* — M. Person a trouvé, pour 1 gramme de soufre : $9^{cal},4$.

5. *Transformation du soufre octaédrique en soufre insoluble.* — La chaleur mise en jeu dans cette transformation ne pouvant être mesurée directement, j'ai cherché à déterminer une quantité de chaleur égale, celle qui est mise en jeu dans la transformation inverse. Vers 112 degrés, les divers soufres insolubles se changent en effet en soufre ordinaire, et le phénomène est accompagné par un dégagement de chaleur capable de ramollir la masse et de la fondre partiellement : ce fait est établi par mes anciennes expériences (1). Il en résulte que, vers la température de la fusion du soufre, la chaleur dégagée dans la transformation du soufre insoluble en soufre ordinaire doit être voisine de la chaleur de fusion, mais un peu inférieure.

Cependant j'ai reconnu depuis, et non sans surprise, que ce résultat n'est pas applicable aux transformations opérées à la température ordinaire. La discussion expérimentale a offert des phases inattendues et fort curieuses.

Pour transformer à froid le soufre insoluble, il suffit de le mettre en contact avec une dissolution d'hydrogène sulfuré : le soufre se mouille peu à peu, blanchit et tombe au fond de la liqueur, en prenant un aspect floconneux; une partie d'hydrogène sulfuré transforme ainsi 20 à 30 parties de soufre, et même bien davantage. Le soufre est alors devenu complétement soluble dans le sulfure de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 213.

carbone, dont l'évaporation reproduit du soufre octaédrique.

Il est facile de vérifier tout d'abord, à l'aide de thermomètres très-sensibles, et en opérant sur des masses un peu considérables, que l'action de l'hydrogène sulfuré sur le soufre insoluble donne lieu à un léger dégagement de chaleur : mais l'action est trop lente pour se prêter à des mesures précises.

On peut la rendre assez prompte pour qu'elle soit terminée au bout de trente à quarante minutes, en ajoutant à l'avance un dixième d'alcool à la solution d'hydrogène sulfuré. Par suite de cette addition, le soufre insoluble est mouillé tout d'abord, ce qui accélère le changement. Aucun autre changement chimique ne se produit d'ailleurs, comme je l'ai vérifié en comparant le poids du soufre dissous par le sulfure de carbone, à la fin de l'expérience, avec celui du soufre insoluble employé au début.

Pour mesurer la chaleur dégagée pendant cette métamorphose, j'ai opéré la transformation du soufre insoluble (extrait de la fleur de soufre) dans un calorimètre de verre mince, contenant 500 grammes de liqueur hydrosulfurée et 21 grammes de soufre insoluble. Le calorimètre était placé dans une double enceinte concentrique; la plus voisine du calorimètre, c'est-à-dire la première, renfermant de l'air, la seconde remplie d'eau : ce qui avait pour résultat d'éliminer presque entièrement l'influence due aux radiations extérieures. J'exposerai dans un autre Mémoire la description des appareils et des thermomètres que j'emploie dans mes recherches calorimétriques.

Le mélange de l'alcool et de la solution aqueuse d'hydrogène sulfuré avait été fait la veille, afin de permettre à la chaleur dégagée dans l'acte du mélange de se dissiper.

Enfin, les substances employées avaient été amenées d'avance à des températures qui différaient entre elles et de celle de l'enceinte d'eau de 3 à 4 centièmes de degré

seulement : précaution indispensable toutes les fois qu'il s'agit de mesurer des quantités de chaleur très-petites et qui ne se dégagent que peu à peu.

J'ai donc incorporé le soufre insoluble avec la liqueur hydrosulfurée, à l'aide d'un agitateur : le soufre s'est mouillé peu à peu et transformé à mesure, avec un dégagement progressif de chaleur.

Le maximum a été atteint au bout de trente-cinq minutes : il répondait à une élévation de $0°,096$.

La correction du refroidissement s'élevait à $\frac{1}{11}$ environ de cette valeur; elle a été déterminée empiriquement par une épreuve ultérieure, faite sur le mélange lui-même quelques heures après, dans des conditions identiques, c'est-à-dire en reproduisant artificiellement un excès de température du liquide calorimétrique sur l'enceinte d'eau identique avec l'excès maximum observé pendant l'expérience même, et en étudiant la marche du refroidissement dans ces nouvelles conditions. Tous les excès de température observés pendant la première phase du phénomène se reproduisent ici dans un ordre inverse; il suffit de partager le refroidissement, comme le réchauffement, en périodes convenables et assez petites pour calculer la chaleur perdue. Cette méthode, tout empirique, offre les garanties d'une précision aussi grande qu'on peut l'espérer.

Les calculs sont d'autant plus certains que le refroidissement est plus lent. Dans les conditions de l'une de mes expériences, par exemple, le refroidissement artificiel, c'est-à-dire reproduit après l'expérience de la correction, était si lent, que la température a baissé seulement de 1 quarantième de degré en trois heures et demie. Je crois utile de donner ces détails, à cause de l'extrême délicatesse de semblables déterminations.

Tous calculs faits, le changement du soufre insoluble a dégagé, vers $18°,5$, pour 1 gramme..... $+ 2^{cal},7$.

Mais le soufre obtenu dans ces conditions est-il identi-

que avec le soufre octaédrique? C'est ce qu'il importe de vérifier. Pour m'en assurer, j'ai introduit du sulfure de carbone dans le calorimètre, aussitôt après la transformation et sans séparer le soufre de la liqueur : j'ai déterminé la chaleur de dissolution. J'ai ainsi trouvé pour 1 gramme de soufre..... $-15^{cal},4$.

Ce nombre l'emporte d'un quart environ sur la chaleur de dissolution du soufre octaédrique ($-12,8$).

Un tel excès s'est retrouvé constamment, et même avec une valeur plus grande, dans cinq déterminations : je donne ici celle qui m'inspire le plus de confiance.

La différence entre les chaleurs de dissolution observée soit avec le soufre octaédrique, soit avec le soufre insoluble modifié par l'hydrogène sulfuré, n'est pas due à une action préalable, telle que l'imbibition du soufre, ou à quelque réaction propre de la solution hydrosulfurée précédente. En effet j'ai déterminé, à deux reprises, la chaleur de dissolution dans le sulfure de carbone du soufre octaédrique réduit en poudre fine et placé en présence d'une dissolution hydrosulfurée identique, et j'ai trouvé pour 1 gramme de soufre..... $-12^{cal},7$,
valeur identique à..... $-12^{cal},8$,
trouvée avec le soufre octaédrique et le sulfure de carbone seul. Or, dans ces conditions, les actions spéciales de la solution hydrosulfurée, si elles existaient, auraient dû manifester leur influence.

Il résulte de ces faits que le soufre soluble obtenu par la transformation du soufre insoluble au contact de l'hydrogène sulfuré n'est pas identique avec le soufre octaédrique. Cette circonstance, quelque singulière qu'elle puisse paraître, n'a cependant rien de surprenant pour quiconque aura vu l'aspect blanchâtre et floconneux du soufre transformé. Examiné au microscope, ce soufre conserve l'aspect utriculaire du soufre insoluble qui lui a donné naissance. Au bout de quelques heures, les utricules

commencent à se hérisser de pointes cristallines, qui augmentent sans cesse. Toute la masse est changée en cristaux après quelques semaines. J'ai trouvé alors pour la chaleur de dissolution..... $-13^{cal},1$, c'est-à-dire le même nombre sensiblement que pour le soufre octaédrique; ce qui est une nouvelle preuve de la différence qui existe entre la variété nouvelle du soufre et le soufre octaédrique.

Ainsi le soufre transformé au contact de l'hydrogène sulfuré présente un état particulier, distinct du soufre octaédrique. Je désignerai cet état sous le nom de *soufre amorphe soluble*.

Cette variété de soufre, une fois dissoute par le sulfure de carbone, ne peut plus en être séparée que sous la forme octaédrique.

En admettant l'identité des dissolutions, formées d'une part par le soufre octaédrique et d'autre part par le soufre amorphe soluble, c'est-à-dire en supposant que tout le travail de la transformation soit effectué dans l'acte même de la dissolution, on trouve que *le changement du soufre amorphe soluble en soufre octaédrique* répond à une absorption de..... $-2^{cal},6$, quantité sensiblement égale, mais de signe contraire, à la chaleur dégagée lors du *changement du soufre insoluble en soufre amorphe soluble* ($+2^{cal},7$), d'après les expériences précédentes.

Il en résulte que *le changement du soufre insoluble en soufre octaédrique,* à la température de $18°,5$, *répond à un phénomène thermique nul,* ou sensiblement.

La chaleur mise en jeu dans ce changement va donc en diminuant, depuis 112 degrés jusqu'à la température ordinaire; ce qui implique une chaleur spécifique du soufre insoluble un peu supérieure à celle du soufre octaédrique.

Rappelons encore que *le changement du soufre prismatique en soufre octaédrique* dégage, d'après Mitscher-

lich, une quantité de chaleur très-voisine des précédentes ($+ 2^{cal},3$). En passant du soufre prismatique au soufre amorphe soluble, il y aurait donc un dégagement de 5 calories environ.

6. Il est maintenant facile de répondre aux questions posées au début de ce Mémoire.

1° La transformation du soufre octaédrique dissous en soufre insoluble, sous l'influence directe de la lumière solaire, à la température ordinaire, est accompagnée par un dégagement de chaleur, soit $+ 12^{cal},8$ par gramme.

2° La transformation du soufre ordinaire, simplement fondu, en soufre insoluble, vers 113 degrés, est également accompagnée par un dégagement de chaleur. Ce changement n'a pas lieu dans les conditions ordinaires, c'est-à-dire par la simple fusion du soufre octaédrique très-pur; mais il a lieu, comme je l'ai démontré plus haut, sous l'influence de la lumière solaire. Il a lieu également, d'après mes anciennes expériences (1), lorsque le soufre fondu se solidifie au contact de l'acide sulfureux ou de l'acide nitrique.

Dans la transformation du soufre, comme dans la plupart des réactions où elle intervient, la lumière joue donc simplement le rôle d'agent excitateur; mais ce n'est pas elle qui effectue le travail proprement dit de la transformation.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 392. Ces expériences doivent être faites avec du soufre octaédrique très-pur, tel que le soufre naturel, ou le soufre purifié par plusieurs cristallisations. Le soufre ordinaire, préparé sans précautions spéciales, renferme presque toujours quelques traces de soufre mou, qui deviennent insolubles pendant les traitements et peuvent induire en erreur.

SUR L'OXYSULFURE DE CARBONE;

PAR M. BERTHELOT.

1. Ayant eu l'occasion de préparer l'oxysulfure de carbone, $C^2O^1S^2$, gaz découvert récemment par M. Than, et qui se prépare par la réaction du sulfocyanure de potassium sur l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, j'ai fait quelques nouvelles observations que je demande la permission de reproduire ici, soit au point de vue de l'*analyse des corps gazeux*, soit comme exemple d'une *nouvelle synthèse de l'urée*.

2. *Analyse gazeuse :*

La potasse aqueuse absorbe l'oxysulfure de carbone avec une vitesse notablement plus grande que la vapeur de sulfure de carbone, mêlée avec l'air ou un autre gaz (1), bien que l'absorption soit toujours assez lente.

L'action du brome liquide, celle de l'acide sulfurique concentré sont à peu près les mêmes sur le sulfure ou sur l'oxysulfure de carbone.

La potasse imbibée d'alcool absorbe l'un et l'autre avec une grande rapidité. L'alcool absolu et les carbures liquides les dissolvent en grande quantité.

L'ammoniaque soit liquide, soit gazeuse, constitue le réactif le plus propre à distinguer nettement l'oxysulfure du sulfure de carbone. Tandis que la vapeur du sulfure de

(1) Un mélange d'acide carbonique et de vapeur de sulfure de carbone est ramené presque instantanément à l'état liquide par la potasse : l'acide carbonique étant absorbé et le sulfure de carbone se liquéfiant, par suite de la disparition du gaz qui le maintenait à l'état de vapeur. Mais si l'on introduit alors dans le tube gradué où l'absorption s'est faite un volume d'air connu, on voit aussitôt ce volume augmenter dans une proportion considérable, par suite d'une nouvelle vaporisation du sulfure de carbone. L'oxysulfure de carbone ne présente rien de semblable.

carbone ne réagit que très-lentement sur l'ammoniaque liquide, l'oxysulfure est absorbé assez rapidement. La vapeur du sulfure de carbone mêlée d'air peut même demeurer en contact pendant plusieurs heures avec le gaz ammoniac, sans donner lieu à une réaction notable. Au contraire, l'oxysulfure de carbone et le gaz ammoniac sec, étant mélangés, donnent lieu aussitôt à la formation d'un beau corps cristallin, qui se dépose sur les parois de l'éprouvette. La formation de ce composé continue peu à peu; elle exige plusieurs heures pour devenir complète. Ledit composé est formé par l'union de deux volumes de gaz ammoniac et d'un volume d'oxysulfure de carbone

$$C^2O^2S^2 + 2AzH^3 = C^2H^3AzS^2O^2, AzH^3.$$

C'est un *carbamate d'ammoniaque oxysulfuré*.

3. *Nouvelle synthèse de l'urée*. — Cette synthèse résulte d'une transformation du composé précédent.

La théorie indique deux réactions remarquables de ce composé. En effet, si de la formule précédente on ôte 2 équivalents d'eau, H^2O^2, il reste du sulfocyanure d'ammonium :

$$C^2H^3AzS^2O^2, AzH^3 - H^2O^2 = C^2HAzS^2, AzH^3.$$

Mais, si l'on enlève 2 équivalents d'hydrogène sulfuré, H^2S^2, il reste du cyanate d'ammoniaque, ou de l'urée,

$$C^2H^3AzS^2O^2, AzH^3 - H^2S^2 = C^2H^4Az^2O^2.$$

J'ai cherché à réaliser ces deux réactions.

Il est facile d'obtenir le premier changement. Il suffit de dissoudre dans l'eau le carbamate oxysulfuré et de le maintenir à 100 degrés, dans un vase scellé, pour obtenir du sulfocyanure.

Pour réaliser le second changement, j'ai maintenu la dissolution du même sel en contact avec du carbonate de

plomb, à une très-douce chaleur. Il s'est formé très-rapidement du sulfure de plomb. La liqueur, traitée ensuite par l'hydrogène sulfuré, a été évaporée au bain-marie. Le résidu repris par l'alcool absolu et évaporé de nouveau, j'ai obtenu alors les réactions de l'urée, au moyen de l'acide nitrique, de l'acide oxalique, du nitrate mercurique pur ou avec addition de chlorure de sodium, du chlorure mercurique avec addition de potasse, etc. La proportion d'urée ainsi manifestée est très-petite.

SUR LES CHLORURES D'ACÉTYLÈNE ET SUR LA SYNTHÈSE DU CHLORURE DE JULIN;

PAR MM. BERTHELOT ET JUNGFLEISCH.

1. On sait avec quelle énergie le chlore agit sur l'acétylène, dont il détermine en général l'inflammation immédiate; ce n'est que dans des circonstances exceptionnelles qu'il a donné naissance à un chlorure liquide, $C^4H^2Cl^2$, comparable à la liqueur des Hollandais. Cependant la théorie indique l'existence de deux chlorures, $C^4H^2Cl^2$ et $C^4H^2Cl^4$, qu'il nous a paru intéressant de rechercher; nous avons fait cette recherche d'autant plus volontiers que les transformations desdits chlorures semblaient devoir conduire à un acétylène bichloré, C^4Cl^2, qui offre à l'égard du chlorure de Julin les mêmes relations de formule que l'acétylène, C^4H^2, offre à l'égard de la benzine, $C^{12}H^6$. Nous avons en effet réussi à former les deux chlorures d'acétylène, et nous avons transformé l'un d'eux à 360 degrés en chlorure de Julin. Voici nos expériences.

2. Au lieu de faire agir l'acétylène sur le chlore libre, nous l'avons fait agir sur le chlore déjà combiné à un proto-

chlorure, c'est-à-dire sur le perchlorure d'antimoine. L'acétylène sec en effet est absorbé par ce chlorure avec un vif dégagement de chaleur, dégagement qu'il est nécessaire de modérer de façon à maintenir le mélange liquide, sans permettre ni une surchauffe, qui changerait la réaction, ni un refroidissement trop grand, qui solidifierait la masse. Le réactif étant presque saturé, on le laisse refroidir, et il s'y forme de magnifiques lamelles cristallines, fort volumineuses et qui semblent appartenir au système du prisme rhomboïdal droit : c'est une combinaison d'acétylène et de perchlorure d'antimoine, à équivalents égaux :

$$C^4H^2SbCl^5.$$

En effet, 100 parties de perchlorure ont absorbé 8 parties d'acétylène, d'après nos pesées. Le calcul indique 8,4.

On purifie ce corps en l'égouttant, puis en évaporant l'excès de perchlorure d'antimoine dans un courant d'acide carbonique sec.

Ce composé est fort altérable; l'eau le détruit immédiatement. Si on le chauffe seul, il développe une action énergique qui, une fois commencée, continue d'elle-même, en donnant naissance à du protochlorure d'acétylène et à du protochlorure d'antimoine :

$$C^4H^2.SbCl^5 = C^4H^2Cl^2 + SbCl^3.$$

Opère-t-on au contraire sur le composé précédent dissous dans un excès de perchlorure d'antimoine, il se produit une réaction plus violente encore, et qui donne naissance à du protochlorure d'antimoine et à du perchlorure d'acétylène :

$$C^4H^2SbCl^5 + SbCl^5 = C^4H^2Cl^4 + 2SbCl^3.$$

Disons, pour ne rien omettre, que, dans ces deux réactions, il se forme une quantité sensible d'acide chlorhy-

drique et de produits goudronneux, dont la proportion augmente beaucoup lorsqu'on abandonne quelque temps à lui-même le composé primitif, avant de le détruire par la chaleur.

3. *Protochlorure d'acétylène*. $C^4H^2Cl^2$. — La réaction qui engendre ce corps vient d'être signalée. Pour le préparer, on commence par opérer sur de petites quantités du composé acétylantimonique, afin d'éviter les actions secondaires qui résultent d'une trop grande élévation de température. Puis on incorpore aux résidus des premières opérations des quantités toujours croissantes du composé acétylantimonique, désormais disséminé dans une masse inerte de plus en plus considérable. On distille, en refroidissant fortement les produits condensés; on les lave à l'eau froide. D'autre part, le résidu de la cornue est traité par l'acide chlorhydrique étendu, de façon à dissoudre le chlorure d'antimoine, tandis que le chlorure d'acétylène se précipite sous forme huileuse.

Dans la pratique, au lieu d'opérer sur le composé $C^4H^2SbCl^3$ tout à fait pur, composé dont la purification est pénible et délicate, on opère sur ce composé mêlé avec une certaine proportion de perchlorure d'antimoine, et l'on obtient les deux en mélange les deux chlorures d'acétylène. On les lave à l'eau, on les sèche sur du chlorure de calcium et on les sépare par distillation fractionnée.

Le protochlorure d'acétylène est un liquide limpide et incolore, très-fluide, doué d'une odeur forte et chloroformique; sa vapeur possède une saveur sucrée et donne des maux de tête.

L'analyse a donné . . . . Cl = 73,15.
Le calcul indique . . . . 73,2.

Il bout vers 55 degrés. L'eau froide l'altère. L'eau l'attaque lentement en vase clos à 150 degrés, en produisant de l'acide chlorhydrique et des composés oxygénés.

L'action de la potasse le change en acide acétique, $C^4H^4O^4$ (*voir* ce Recueil, 4e s., t. XIX, p. 435).

Chauffé vers 360 degrés pendant cent heures dans un tube scellé, il se décompose entièrement en charbon noir et feuilleté et en acide chlorhydrique:

$$C^4H^2Cl^2 = C^4 + 2HCl,$$

sans produits secondaires sensibles.

4. *Perchlorure d'acétylène,* $C^4H^2Cl^4$. — Ce corps est facile à préparer en suivant la même marche que pour le premier chlorure, si ce n'est qu'on emploie un excès de perchlorure d'antimoine. Toutefois, il faut, pendant la réaction finale, opérer avec beaucoup de prudence pour éviter les explosions. On peut encore faire arriver directement l'acétylène dans le perchlorure d'antimoine chauffé, mais non sans risque de détonation.

Le perchlorure d'acétylène est liquide, incolore, fluide, à odeur et à saveur chloroformiques. Il bout vers 147 degrés.

L'analyse a donné.....	Cl = 83,6.
Le calcul indique.....	83,5.

Chauffé à 180 degrés avec de l'eau, il s'altère lentement avec formation d'acide chlorhydrique.

Introduit dans une atmosphère de chlore, il se change en sesquichlorure de carbone, C^4Cl^6.

L'action très-ménagée de la potasse alcoolique lui enlève un équivalent d'acide chlorhydrique, avec formation d'un protochlorure d'acétylène chloré, $C^4HCl.Cl^2$:

$$C^4H^2Cl^4 + KHO^2 = C^4HCl.Cl^2 + KCl + H^2O^2,$$

liquide incolore qui bout à 88 degrés; l'humidité l'altère, et la potasse alcoolique le détruit, sans que nous ayons pu réussir à obtenir dans cette opération l'acétylène bichloré, C^4Cl^2, prévu par la théorie.

L'action de la potasse alcoolique change le perchlorure d'acétylène en acide glycollique, $C^4H^4O^6$ (*voir* ce Recueil, 4e sér., t. XIX, p. 436).

L'étude comparative des dérivés chlorés de l'acétylène et des dérivés isomériques de l'éthylène soulève des questions d'isomérie fort importantes et sur lesquelles nous nous proposons de revenir.

5. *Synthèse du chlorure de Julin.* — L'action de la chaleur sur le perchlorure d'acétylène est des plus remarquables. Chauffé à 300 degrés pendant quinze heures dans un tube scellé, il se change en protochlorure d'acétylène chloré et acide chlorhydrique :

$$C^4H^2Cl^4 = C^4HCl.Cl^2 + HCl.$$

En prolongeant l'action, on voit apparaître, au lieu de l'acétylène bichloré, son polymère, le chlorure de Julin, quoique seulement à l'état de traces à cette température. Mais il suffit de porter la température jusqu'à 360 degrés et de la maintenir pendant cent heures, pour transformer nettement et complétement le perchlorure d'acétylène (ou plutôt le chlorure intermédiaire) en acide chlorhydrique et chlorure de Julin,

$$3C^4H^2Cl^4 = C^{12}Cl^6 + 6HCl.$$

Or le chlorure de Julin est identique avec la benzine perchlorée, d'après les expériences de M. Bassett et les nôtres (1). Ce chlorure résulte donc de la transformation polymérique de l'acétylène bichloré naissant,

$$3C^4Cl^2 = C^{12}Cl^6,$$

au même titre que la benzine résulte de la transformation polymérique de l'acétylène libre :

$$3C^4H^2 = C^{12}H^6.$$

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XV, p. 331.

Ces relations expliquent très-nettement la formation si générale du chlorure de Julin dans la destruction des composés chlorés par la chaleur. En effet cette formation répond à la formation non moins générale de la benzine dans la destruction des composés hydrogénés. L'une et l'autre se rattachent à l'acétylène, pivot fondamental de toutes les réactions pyrogénées qui s'opèrent à la température rouge.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA DURÉE DE L'ÉTINCELLE ÉLECTRIQUE (1);

PAR MM. FÉLIX LUCAS ET ACHILLE CAZIN.

Deux méthodes ont été employées, à notre connaisance, pour rendre appréciable la durée des étincelles électriques. L'une est celle du *miroir tournant*, imaginée par Wheatstone; l'autre est celle du *disque divisé tournant*, imaginée par Arago. La première est excellente pour faire connaître la constitution de l'étincelle et mettre en évidence ses subdivisions; elle a été employée avec succès par M. Feddersen (2); mais elle ne se prête pas à des mesures précises, à cause de la terminaison mal définie des apparences lumineuses. La seconde méthode consiste à mesurer l'élargissement des traits du disque que produit l'illumination par l'étincelle; elle ne permet pas plus que la précédente (et pour le même motif) de prendre des mesures bien précises; aussi M. Felici, qui l'a employée avec divers perfectionnements (3), ne paraît-il pas en avoir tiré des résultats concluants.

(1) L'Académie des Sciences a ordonné l'insertion de ce Mémoire au *Recueil des Savants étrangers*. (Séance du 8 juillet 1872.)

(2) FEDDERSEN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LIV et LXIX.

(3) FELICI, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXIX.

Les lois de cette durée sont donc encore inconnues. Nous avons cherché à combler cette lacune de la physique, et nous pensons qu'indépendamment de l'intérêt que présente la connaissance de ces lois, au point de vue spéculatif, il peut en résulter des applications nouvelles.

La méthode que nous avons employée nous paraît résoudre complétement la question, quand il s'agit de la *durée totale de l'étincelle visible*. L'appareil que nous avons construit nous a permis de trouver des lois nombreuses, relatives aux étincelles des batteries ordinaires, lorsqu'on fait varier leur surface, la distance explosive, la résistance du circuit conducteur, la disposition des jarres, la nature et la dimension des boules, les conditions du milieu où éclate l'étincelle, celles de l'isolement de la batterie.

Nous pensons qu'un second appareil construit avec les perfectionnements que peut nous suggérer la pratique du premier nous permettrait, au besoin, d'étudier les étincelles des machines électriques ordinaires, dont la durée est inappréciable par notre appareil actuel.

§ I. — Principe du chronoscope a étincelles électriques.

Un disque opaque de 15 centimètres de diamètre porte sur son bord 180 traits transparents aussi fins que possible et équidistants. Un second disque opaque de même diamètre porte sur son bord 6 traits transparents équidistants. L'intervalle de 2 traits consécutifs du premier surpasse l'intervalle de 2 traits du second de $\frac{1}{6}$ de sa valeur, de façon que le second disque forme un *vernier* qui permet d'apprécier le sixième d'une division du premier. Ces deux disques sont disposés très-près l'un de l'autre, perpendiculairement à une droite passant par leurs centres. Le premier reçoit un mouvement de rotation uniforme; le second est fixe.

L'étincelle électrique éclate au foyer d'une lentille qui envoie des rayons parallèles à l'axe des disques sur les 6 traits

du vernier. La direction de ces rayons rencontre, de l'autre côté des disques, l'objectif d'une lunette microscope, dans laquelle l'observateur examine les apparences lumineuses.

Si l'étincelle a une durée inappréciable, deux cas peuvent se présenter : ou l'observateur aperçoit un seul trait brillant, ou bien il n'en voit aucun.

Pour expliquer ce fait, supposons que la vitesse du disque soit de 400 tours par seconde. Dans une seconde, il passe devant l'œil de l'observateur $400 \times 180 = 72000$ traits consécutifs; il s'écoule donc entre le passage de 2 traits successifs $\frac{1}{72000}$ de seconde. Pour que la lumière de l'étincelle traverse un de ces traits, il faut qu'il soit en *coïncidence* avec l'un des 6 traits du *vernier*. C'est alors que l'observateur voit ce trait briller dans le champ de la lunette. D'après les propriétés connues du vernier, lorsque le disque mobile s'est avancé de $\frac{1}{6}$ de division, un autre trait de ce disque entre en coïncidence avec un second trait du vernier. Le temps qui s'écoule entre deux coïncidences consécutives est donc

$$\frac{1}{6 \times 72000} = \frac{1}{432000} \text{ de seconde, soit } 0^s,0000023.$$

Si la durée de l'étincelle est inférieure à ce temps, aucune lumière n'existe à l'instant de la seconde coïncidence; par conséquent l'observateur n'a vu que le trait brillant qui correspondait à la première.

Si l'étincelle jaillit après une coïncidence et a cessé quand arrive la coïncidence suivante, l'observateur ne voit rien.

On conclura de cette expérience que la durée de l'étincelle est inférieure à $0^s,0000023$.

Supposons que la durée de l'étincelle soit comprise entre $\frac{1}{432000}$ et $\frac{2}{432000}$ de seconde. Si cette étincelle éclate à l'instant précis d'une coïncidence, elle durera encore quand la seconde coïncidence aura lieu; le trait correspondant

sera donc brillant. A cause de la persistance de l'impression optique, le trait brillant de la première coïncidence sera visible en même temps que celui de la seconde; on verra 2 traits à la fois. Ces traits pourront d'ailleurs ne pas être voisins; on le constate en jetant les yeux sur la *fig.* 1, *Pl. II;* AB représente le vernier fixe et CD le bord du dique mobile, se déplaçant dans le sens de la flèche. Dans la position indiquée sur la figure, la coïncidence a lieu au trait 6 du vernier, et la coïncidence suivante aura lieu au trait 1. Ensuite elle aura lieu aux traits 2, 3, etc. (1).

Si l'étincelle jaillit entre deux coïncidences, et a cessé quand arrive la troisième, on ne voit qu'un trait brillant, celui qui correspond à la seconde.

Lorsqu'on verra, avec la vitesse de rotation supposée, tantôt 1, tantôt 2 traits brillants, on conclura que la durée de l'étincelle est comprise entre $0^s,0000023$ et $0^s,0000046$.

Ce raisonnement fait comprendre ce qui se passe avec des durées plus grandes. La durée de l'étincelle est comprise entre deux nombres, faciles à évaluer, dont la différence est égale au temps qui s'écoule entre deux coïncidences successives. Mais on peut pousser l'approximation beaucoup plus loin par la méthode suivante :

Les coïncidences sont complètes ou partielles, au moment où l'étincelle commence ou finit, à cause de la largeur des traits. Le nombre des traits visibles dépend non-seulement de la durée de l'étincelle, mais encore de cette largeur.

Au moment où l'étincelle éclate, il y a une certaine *probabilité* de coïncidence qui dépend de la largeur des traits, de celle des divisions du disque mobile et du nombre des traits du vernier.

---

(1) Le trait ponctué en A sur la *fig.* 1 termine la sixième division du vernier, afin qu'on voie se correspondre ces 6 divisions et 5 divisions du disque mobile. Ce septième trait n'existe pas dans l'appareil.

Appelons ε la largeur angulaire des traits du disque mobile, ε' celle des traits du *vernier*, ω la distance angulaire des milieux de 2 traits consécutifs du disque mobile : pour chaque trait du vernier, la probabilité de coïncidence avec un trait du disque mobile, quand on donne à ce disque une position quelconque, est :

$$\frac{\varepsilon+\varepsilon'}{\omega}=\frac{1}{m},$$

ce qui veut dire qu'on aura *une* coïncidence probable pour m positions prises au hasard. Pour les 6 traits du vernier, la probabilité sera

$$\mu=\frac{6}{m}=\frac{6(\varepsilon+\varepsilon')}{\omega}. \tag{1}$$

Il est aisé de vérifier cette formule, en construisant deux disques de carton concentriques, dont l'un porte sur sa circonférence 6 traits de largeur ε' et l'autre 5 traits de largeur ε (*fig.* 2) : la valeur de ω est alors de 72 degrés, et la probabilité de coïncidence, quand on donne à l'un des disques toutes les positions possibles, l'autre étant fixe, est

$$\mu=\frac{6(\varepsilon+\varepsilon')}{72},$$

ε et ε' étant évalués en degrés.

Par exemple, avec $\varepsilon=\varepsilon'=3$ degrés, on aura

$$\mu=\frac{1}{2}.$$

Si l'on donne un grand nombre de positions successives quelconques au disque mobile, par exemple 100, on observera cinquante coïncidences. La vérification sera d'autant plus satisfaisante, que le nombre des positions sera plus grand.

Nous indiquerons dans le paragraphe suivant comment

nous avons mesuré la valeur de μ qui convient à notre appareil, et trouvé $\mu = 0{,}70$, c'est-à-dire 70 coïncidences pour 100 positions du disque.

Cela posé, nous allons établir la formule à l'aide de laquelle on calcule la valeur de la durée de l'étincelle, d'après l'observation du nombre de traits brillants produits par un nombre d'étincelles N suffisamment grand.

Appelons θ le temps qui s'écoule entre deux coïncidences successives, et t la durée de l'étincelle, on aura

$$t = k\theta. \tag{2}$$

k étant un nombre, en général, fractionnaire.

D'après ce qui précède, on verra sur N étincelles

$$\mu N \text{ fois } (k+1) \text{ traits brillants}$$

et

$$(1-\mu)N \text{ fois } k \text{ traits brillants.}$$

Le nombre total de traits aperçus sera ainsi

$$S = \mu N(k+1) + (1-\mu)Nk,$$

d'où

$$S = N(k+\mu), \tag{3}$$

et, en remplaçant k par sa valeur tirée de l'équation (2)

$$S = N\left(\frac{t}{\theta} + \mu\right).$$

On tire de là la formule cherchée

$$t = \theta\left(\frac{S}{N} - \mu\right). \tag{4}$$

La méthode consiste donc à compter le nombre total S de traits visibles (brillants ou pâles, suivant qu'ils proviennent de coïncidences complètes ou partielles) qui résultent de l'observation de N étincelles, et à mesurer la vitesse de rotation du disque, pour en déduire la valeur θ du temps

qui s'écoule entre deux coïncidences successives. La formule (1) donne alors la durée t de l'étincelle.

Cette méthode a l'avantage de remédier aux irrégularités du mouvement ou de la construction des disques; elle donne le résultat moyen d'un grand nombre d'observations dans lesquelles les erreurs se compensent nécessairement. Les variations des étincelles, qui rendent les observations isolées presque impossibles, disparaissent aussi dans la moyenne obtenue, ce qui est un avantage non moins précieux.

§ II. — Description des appareils.

Le chronoscope à étincelles. — Le disque mobile AA, ayant 11 centimètres de diamètre (*fig.* 3 et 4), est formé de deux feuilles minces d'un mica très-transparent, pressées entre deux petits disques de laiton, à l'extrémité de l'axe BB. Les bords de ces feuilles sont maintenus en contact à l'aide de petites bandes de papier collé. L'une des feuilles porte les divisions; l'autre est destinée simplement à les protéger.

Voici comment on a fait la division. On a d'abord exécuté sur un disque de verre argenté une division circulaire en 180 traits, aussi fins que possible, en se servant de la machine à diviser; puis on a reproduit cette division sur le disque de mica par la photographie. Chaque trait du disque mobile, obtenu de cette manière, présente une longueur de 8 millimètres et une largeur de $0^{mm},112$. La construction d'un disque ayant un diamètre de 11 centimètres, et capable de recevoir de très-grandes vitesses, sans se déformer sensiblement, n'était pas sans difficultés. L'emploi du mica et l'application de la photographie nous ont fourni une solution très-satisfaisante.

Le disque est renfermé dans une boîte fixe CCDD, dont le fond CC, parallèle au disque, porte le *vernier*. Ce fond est formé d'un disque de verre argenté, sur lequel sont

tracés en E six traits transparents, à côté du bord divisé du disque mobile. Ces traits ont à peu près la même longueur et la même largeur que ceux du disque mobile; ils sont, comme ceux-ci, dirigés suivant les rayons du cercle. Les centres des deux disques sont sur l'axe BB; leur distance est aussi petite que possible: elle était dans notre appareil d'un demi-centimètre environ. Le second fond de la boîte DD est en laiton; il est vissé sur le montant du rouage et présente, en face du vernier, une fenêtre F fermée par une glace. On a représenté par des lignes ponctuées, sur la *fig.* 5, les traits du vernier, lesquels sont derrière le disque mobile. Le disque tournant dans le sens de la flèche, on voit que les coïncidences se succèdent dans l'ordre suivant: 1 et 1′; 2 et 2′; 3 et 3′; 4 et 4′; 5 et 5′; 6 et 6′; les chiffres accentués désignent les traits du disque mobile.

Le rouage est composé de trois roues G, H, I, ayant respectivement 188, 142 et 158 dents; les pignons correspondants ont 44, 36 et 40 dents. Les dents de la roue I sont héliçoïdales, ainsi que celles du pignon B.

De cette manière un tour du premier axe vaut

$$\frac{188}{44}\times\frac{142}{36}\times\frac{158}{40}=66,573$$

tours du dernier BB qui porte le disque.

L'arc G porte trois poulies de bois K de diamètres différents, destinées à transmettre le mouvement d'une corde sans fin avec des vitesses différentes.

Les diverses pièces que nous venons de décrire ont été exécutées par M. Dubosq, dont l'habileté et le dévouement nous ont été d'un grand secours.

L'extrémité J de l'axe G est munie d'une tige perpendiculaire, qui peut mettre en mouvement un compteur de tours L, semblable à ceux qu'on emploie dans les *compteurs de gaz*. On peut à volonté approcher ce compteur de la tige, de façon qu'elle entraîne la première roue, ou l'en

écarter pour arrêter le mouvement. La première roue marque les nombres de tours de l'axe G; la deuxième marque les dizaines de tours et ainsi de suite.

Une lentille convergente achromatique M est placée près du vernier E, de façon que son axe soit parallèle à l'axe BB, et rencontre le milieu du vernier. Elle sert de collimateur pour paralléliser les rayons lumineux qui doivent éclairer les traits transparents. C'est à son foyer principal N que doivent éclater les étincelles. On règle la position de cette lentille à l'aide du tube qui la porte.

Une lunette microscope OO est placée de l'autre côté du disque; son axe est sur le prolongement de celui du collimateur NM. Ces deux pièces sont portées par un même support PQR, indépendant du rouage; ce qui empêche les trépidations pendant la rotation de l'appareil.

La table S, qui porte le rouage, est fixée solidement au sol. Lorsque le disque effectue plusieurs centaines de tours par seconde, la table vibre fortement; il convient que le sol soit inébranlable, tel que celui d'un rez-de-chaussée dallé. Le local dont nous disposions satisfaisait parfaitement à cette condition.

Micromètre à étincelles. — Les étincelles jaillissent entre deux boules portées par un micromètre qui permet de mesurer exactement leur distance.

L'une de ces boules est ajustée à l'extrémité d'une tige de verre T, fixée à un support inébranlable, de façon qu'on puisse la déplacer dans le sens vertical, et maintenir le conducteur qu'elle termine à l'aide d'une vis de pression. L'autre boule est ajustée semblablement à l'extrémité d'une tige de verre U, mise en mouvement par la vis micrométrique V. Les centres des deux boules sont sur une verticale et le milieu de leur distance est au foyer du collimateur.

Condensateur. — Nous avons fait usage de jarres, aussi semblables que possible, ayant chacune une armature ex-

térieure de 1243 centimètres carrés. Elles étaient au nombre de neuf, placées dans une caisse de bois tapissée d'étain intérieurement, comme sont les batteries ordinaires. Dans la plupart des expériences, la boîte était posée sur un tabouret de bois, et par conséquent la batterie n'était pas isolée. On l'a quelquefois isolée en faisant reposer la boîte sur des piles de gâteaux de résine. Dans la disposition en cascade, chaque jarre était sur un support à pieds de verre.

Machine électrique. — Nous avons employé une machine de Holtz, construite par M. Ruhmkorff. Elle était mise en mouvement par le même moteur que le chronoscope. Les pôles de cette machine étaient en communication avec les armatures de la batterie à l'aide de fils de cuivre recouverts de gutta-percha; les boules de décharge communiquaient de la même manière avec les armatures. La batterie était chargée par la machine et déchargée par les boules, périodiquement, sans qu'on eût autre chose à surveiller que l'entretien du réchaud au charbon allumé sous la table de la machine.

Notre machine de Holtz a toujours fonctionné régulièrement, et, pendant le long service qu'elle a fait, elle n'a eu besoin d'aucune réparation. De temps en temps on essuyait les plateaux, et on y passait un linge mouillé d'essence de pétrole.

Pendant le maniement fréquent de cet appareil, nous avons souvent observé la décharge de la batterie opérée par les conducteurs de la machine elle-même, lorsque la distance des boules du micromètre était trop grande, circonstance qui dépendait de l'état hygrométrique de l'air. Après une telle décharge, qu'on peut appeler *intérieure,* la batterie se rechargeait en sens contraire, et le même phénomène pouvait se reproduire plusieurs fois de suite lorsque la batterie était bien isolée. Il résulte de ces faits que dans une série d'observations le *sens de l'étincelle* qui

jaillit entre les deux boules du micromètre, peut changer. Nous n'avons pas constaté de changement dans la durée de l'étincelle lorsque ce phénomène se produisait. Par conséquent nous n'avons pas eu égard à ces inversions.

Moteur mettant en mouvement le chronoscope et la machine électrique. — Nous avions un moteur à gaz de la force d'un demi-cheval vapeur du *système Hugon.* Cette machine fonctionne avec une très-grande régularité; sa vitesse peut changer entre des limites très-écartées; elle n'exige ni un graissage abondant ni beaucoup de surveillance. Pendant nos séances de plusieurs heures, nous n'avions pas à nous en occuper. Cette machine dépense environ 1200 litres de gaz par heure lorsqu'elle produit son plus grand travail. En réglant l'admission du gaz, on la fait travailler à son gré. La quantité d'eau de circulation employée par notre machine était de 200 litres environ.

Le chronoscope recevait le mouvement par l'intermédiaire d'une grosse corde à boyau, qui passait sur une poulie fixe que l'on déplaçait à volonté pour augmenter ou diminuer la tension. Lorsqu'on voulait faire tourner le chronoscope, il suffisait de tendre graduellement la corde sans rien changer à la machine.

Les roues du chronoscope prenaient un mouvement graduellement accéléré; la machine se ralentissait au contraire, à cause du travail qu'on lui faisait produire. En ouvrant peu à peu le robinet d'admission du gaz, on rendait à la machine sa vitesse ordinaire, et au bout d'une ou deux minutes tout était prêt pour les observations d'étincelles. Pour arrêter le chronoscope, il suffisait de détendre la corde; le rouage continuait à tourner pendant quelque temps par la vitesse acquise et s'arrêtait de lui-même sans aucun choc.

L'emploi du moteur à gaz a singulièrement facilité nos recherches; nous offrons tous nos remercîments à M. Hugon, qui nous l'avait obligeamment prêté, et qui n'a pas

manqué de saisir cette nouvelle occasion de contribuer au progrès de la science avec sa générosité bien connue.

Installation des appareils. — Les appareils avaient été installés dans la tour ouest de l'Observatoire de Paris, au deuxième étage, vers la fin de l'année 1869, sous les auspices de M. Le Verrier. Nous avons poursuivi nos recherches jusqu'au mois d'août 1870 dans le même local, la nouvelle administration de l'Observatoire nous y ayant autorisé. Depuis cette époque, nous nous sommes vus privés de cette ressource, et, faute d'un local suffisant, il nous a fallu interrompre nos travaux. Fort heureusement, du reste, le but principal de nos recherches se trouvait atteint.

La suite des expériences montrera que le choix du local a quelque importance, indépendamment des conditions de solidité d'où dépend la stabilité de l'appareil. Il faut que la salle soit assez vaste pour que l'état hygrométrique et la température ne changent pas notablement pendant une série d'expériences. La présence des observateurs dans un espace restreint où jaillissent les étincelles suffit pour modifier l'état de l'air et, par suite, la durée des étincelles. Le local dont nous disposions à l'Observatoire avait la forme d'un prisme octogonal régulier de 10 mètres de hauteur et d'une largeur presque égale.

On pouvait y placer la machine à gaz sans que celle-ci modifiât beaucoup l'état de l'air.

Le chronoscope devant être observé dans l'obscurité, nous avons construit une petite chambre noire autour de l'appareil à l'aide de simples feuilles de papier noir clouées sur des traverses de bois. Cette chambre avait environ $1\frac{1}{2}$ mètre de largeur, 2 mètres de hauteur, 3 mètres de longueur. La corde sans fin traversait la cloison par le moyen d'une fente. La batterie et la machine électrique étaient hors de la chambre. Dans nos premières expériences les fils de décharge traversaient la cloison pour aboutir aux boules placées à l'intérieur : c'est dans ces circonstances

que nous avons reconnu l'influence exercée sur l'étincelle par notre présence dans la chambre noire. Nous avons donc mis les boules hors de cette chambre, en faisant traverser la cloison par le tuyau du collimateur, afin qu'on pût régler aisément la position des boules.

§ III. — Marche d'une expérience. — Études préliminaires.

Lorsque la batterie et le micromètre à étincelles sont réglés, on met en activité la machine électrique et l'on s'assure qu'il y a régularité dans la succession des étincelles. Il ne faut pas que l'intervalle de temps qui les sépare soit trop petit pour qu'on puisse compter, à chaque étincelle, le nombre de traits brillants vus au chronoscope.

Un des observateurs s'installe dans la chambre noire devant le chronoscope; il dispose le compteur et met le rouage en mouvement. Un second observateur surveille la machine à gaz, la machine électrique et la batterie; il se tient prêt à enregistrer les indications données à haute voix par l'observateur du chronoscope.

Celui-ci pousse le compteur, qui entre en mouvement à une époque connue, puis il regarde dans la lunette. A chaque étincelle qui éclate, il aperçoit un certain nombre de traits brillants; il indique ce nombre et l'autre observateur l'inscrit. Habituellement on observe cent étincelles, puis on retire le compteur à une époque connue et l'expérience est terminée.

Dans les tableaux qui suivent, nous désignons par S le nombre total de traits brillants qui ont été comptés, et nous indiquons combien de fois un même nombre de traits a été vu de la manière suivante :

$$S = 31.3^t + 41.4^t + 28.5^t = 397^t;$$

ce qui veut dire qu'on a compté trente et une fois 3 traits,

quarante et une fois 4 traits et vingt-huit fois 5 traits. Total, 397 traits.

Dans cet exemple, le nombre total des observations est $N = 100$.

De la lecture du compteur, on déduit le nombre n de tours qui ont été faits en moyenne par la poulie motrice du chronoscope pendant une minute, soit, par exemple, dans le cas qui vient d'être cité, $n = 31,67$. Il ne reste plus qu'à calculer la durée t de l'étincelle par la formule (4) du § I.

Formule particulière à notre appareil. — La formule générale est

$$t = \theta\left(\frac{S}{N} - \mu\right). \tag{1}$$

Le facteur θ représente le temps qui s'écoule entre deux coïncidences successives du vernier ou, en d'autres termes, le temps pendant lequel un trait du disque mobile parcourt $\frac{1}{6}$ d'une division de ce disque, soit $\frac{1}{1080}$ de tour.

Pour un tour de la poulie motrice, le disque effectue 66,5 tours. S'il y a n tours de la poulie en une minute, il y a $n \times 66,5$ tours du disque. Par conséquent, la durée d'un tour du disque est $\frac{1}{n \times 66,5}$ de minute ou $\frac{60000000}{n \times 66,5}$ *millionièmes de seconde.*

On a donc

$$\theta = \frac{60000000}{n \times 66,5 \times 1080} = \frac{60000000}{n \times 71820} = \frac{10000}{12.n}.$$

Cette approximation nous paraît suffisante; elle a l'avantage d'abréger les calculs numériques.

En conséquence, la formule particulière à notre appareil est

$$t = \frac{10000}{12.n}\left(\frac{S}{N} - \mu\right). \tag{1}$$

Nous observions n pendant deux, trois, quatre ou six minutes, suivant la durée de l'expérience, et une multiplication immédiate du nombre inscrit sur le compteur nous donnait $12.n$. C'est ce nombre qui se trouve dans nos tableaux.

Détermination expérimentale de la probabilité de coïncidence μ. — Nous avons appliqué la méthode qui nous a servi dans le § I à vérifier la formule théorique

$$\mu = \frac{6(\varepsilon + \varepsilon')}{\omega}.$$

Plaçant au foyer du collimateur une lumière fixe, nous avons donné au disque mobile un grand nombre de positions arbitraires, et nous avons noté, pour chacune d'elles, ce qui apparaissait dans la lunette. Nous apercevions un trait brillant, ou bien nous n'apercevions rien, suivant qu'il y avait coïncidence ou non. Nous avons constamment trouvé, à diverses époques, soixante-dix coïncidences pour cent positions. En conséquence, notre chronoscope admet $\mu = 0{,}70$.

On s'approche d'autant plus de cette valeur qu'on fait un plus grand nombre d'observations. En général nous avons observé 100 étincelles; lorsqu'elles se succédaient lentement, nous nous sommes contentés de 50. Dans ce dernier cas, la fatigue éprouvée par l'observateur aurait pu apporter un certain trouble dans la vision si on eût trop prolongé l'expérience.

Etude préliminaire du chronoscope. — Il importait de s'assurer de l'exactitude de l'appareil en le soumettant à quelques épreuves préliminaires.

Nous avons d'abord observé directement l'*élargissement* qu'éprouve l'image d'un trait du disque mobile, lorsque l'étincelle jaillit et que le fond de la boîte qui porte le vernier est enlevé. Avec une vitesse de rotation convenable, on amenait la largeur des traits brillants à occuper la moi-

tié de l'intervalle d'une division. On calculait aisément la durée de l'étincelle. Ce procédé n'offre aucune précision, parce que l'éclairement est inégal dans les diverses parties de l'apparence lumineuse; il est impossible d'apprécier exactement sa largeur. Il y avait accord entre cette méthode et celle du vernier quand on se contentait d'une approximation grossière.

Une épreuve plus concluante consistait à faire varier considérablement la vitesse de rotation du disque mobile, toutes choses égales d'ailleurs, et à vérifier que la durée calculée à l'aide de la formule (1) avait la même valeur. Cette vérification a bien réussi. Quant à l'approximation, elle dépend naturellement de la grandeur de la durée à mesurer. L'erreur absolue étant de quelques dixièmes de millionième de seconde, nous pouvions compter sur le chiffre des millionièmes de seconde et entreprendre la recherche des lois pour des durées supérieures à cette quantité.

§ IV. — Influence de la surface du condensateur.

Toutes choses égales d'ailleurs, la durée de l'étincelle électrique dépend du *condensateur* que l'on emploie. Nous avons employé neuf jarres de Leyde, aussi identiques que possible, ayant chacune une surface d'armature extérieure de 1243 centimètres carrés environ.

Formule représentant une série d'expériences. — Lorsqu'on fait varier le nombre des jarres x, depuis 1 jusqu'à 9, toutes les autres circonstances restant invariables, la durée de l'étincelle est exprimée par la formule

$$t = h(1 - a^x), \tag{1}$$

dans laquelle a et h sont des paramètres constants positifs; a est inférieur à l'unité.

La courbe correspondante part de l'origine des coordonnées, s'élève, du côté des valeurs positives de x, en tournant

sa concavité vers l'axe des x et devient asymptote à la droite

$$t = h,$$

parallèle à l'axe des x. Cette branche n'a ni inflexions, ni points singuliers.

Expériences du 21 *mars* 1870. — Les étincelles jaillissaient entre deux boules de zinc de 11 millimètres de diamètre. La distance explosive, maintenue constante, était de $2^{mm},292$.

Les armatures de la batterie communiquaient avec les boules par deux bouts de fils de cuivre, recouverts de gutta percha, ayant $0^{mm},9$ de diamètre, et respectivement $1^{m},64$ et $1^{m},84$ de longueur.

La batterie n'était pas isolée. La caisse qui contient les jarres était posée sur un tabouret.

Le tableau suivant contient les résultats observés au moyen du chronoscope.

Dans ce tableau, comme dans tous ceux qui suivent, la première colonne contient les valeurs de la variable que l'on considère; la seconde, le nombre total de traits brillants S, que l'on a observés dans le chronoscope, avec la décomposition de ce total, telle qu'elle résulte de nos expériences. Ainsi la première ligne indique que l'on a vu 52 fois 1 trait, 143 fois 2 traits et 4 fois 3 traits, et que le nombre total de traits est 353. On a inscrit dans la troisième colonne le nombre N des étincelles observées, dans la quatrième 12 fois le nombre n de tours effectués par la poulie motrice du chronoscope pendant une minute, dans la cinquième la durée t de l'étincelle, évaluée en *millionièmes de seconde* à l'aide de la formule donnée page 490.

Tableau A.

x.	S.	N.	$12n$.	t.
1	$52.1t + 143.2t + 4.3t = 353t$	200	1402	7,45
2	$10.1t + 66.2t + 24.3t = 214t$	100	1215	11,85
3	$37.2t + 63.3t = 263t$	100	1215	15,98
4	$7.2t + 82.3t + 11.4t = 304t$	100	1212	19,30
5	$63.2t + 37.4t = 337t$	100	1246	21,50
6	$50.2t + 50.3t = 250t$	100	756	23,81
7	$22.3t + 67.4t + 11.5t = 389t$	100	1236	25,81
8	$20.2t + 71.3t + 9.4t = 289t$	100	792	27,52
9	$17.2t + 71.3t + 12.4t = 295t$	100	788	28,57

Assignons aux paramètres de la formule (1) les valeurs

$$(2)\qquad \begin{cases} a_1 = 0,803610 & \operatorname{Log} a_1 = \bar{1},9050453 \\ h_1 = 33,05355 & \operatorname{Log} h_1 = 1,5192181 \end{cases}$$

En faisant varier x, par unité simple, depuis 1 jusqu'à 9, nous pourrons calculer les valeurs correspondantes de t et former le tableau suivant.

Tableau A'.

x.	a_1^x.	$\operatorname{Log}(1 - a_1^x)$.	t.	ÉCART avec l'observation.
1	0,803610	$\bar{1},2931194$	6,49	— 0,96
2	0,645789	$\bar{1},5492620$	11,71	— 0,14
3	0,518962	$\bar{1},6822697$	15,90	— 0,08
4	0,417043	$\bar{1},7656366$	19,27	— 0,03
5	0,335140	$\bar{1},8227302$	21,98	+ 0,38
6	0,267372	$\bar{1},8648836$	24,15	+ 0,34
7	0,216430	$\bar{1},8940778$	25,90	+ 0,09
8	0,173915	$\bar{1},9170248$	27,31	— 0,21
9	0,139768	$\bar{1},9346156$	28,43	— 0,14

Les différences entre les valeurs correspondantes des t

observés (tableau A) et des *t calculés* (tableau A') sont toutes inférieures à l'unité.

L'accord est aussi satisfaisant que possible entre le calcul et l'observation.

Expériences du 8 avril. — Les dispositions sont les mêmes que ci-dessus, sauf que la distance explosive est de 5 millimètres, presque double de la précédente.

On représente encore cette série par la formule (1) en conservant pour a la valeur 0,80361, mais en donnant à h la valeur nouvelle

$$(3)\qquad \begin{cases} h_2 = 66{,}4802 \\ \operatorname{Log} h_2 = 1{,}8226921. \end{cases}$$

Le tableau suivant renferme les résultats de l'observation et ceux du calcul.

Tableau B.

x.	S.	N.	$12n$.	t observé.	t calculé.	DIFFÉRENCE
1	$48.1t+52.2t = 152t$	100	564	14,54	13,05	1,51
2	$8.1t+63.2t+29.3t = 221t$	100	576	26,21	23,55	2,66
3	$54.2t+42.3t+4.4t = 250t$	100	576	31,25	31,99	−0,74
4	$23.2t+54.3t+23.4t = 300t$	100	560	41,07	38,75	2,32
5	$17.2t+48.3t+35.4t = 318t$	100	581	42,68	44,20	−1,52
6	$9.2t+43.3t+41.4t+7.5t = 316t$	100	582	47,44	48,71	−1,27
8	$34.3t+41.4t+25.5t = 391t$	100	576	55,73	54,92	0,81
9	$37.3t+45.4t+18.5t = 381t$	100	564	55,14	57,06	−1,92

Expériences des 27 et 29 juillet. — La caisse qui contient les jarres est supportée par des piles de gâteaux de résine, au lieu d'être posée sur un tabouret, comme cela avait lieu précédemment. Le condensateur est donc isolé.

La décharge a lieu entre deux boules de platine, écartées de 8 millimètres.

Cette série est représentée par la formule (1) avec de nouvelles valeurs pour les constantes,

$$(4)\qquad \begin{cases} a_3 = 0,88914 \\ \operatorname{Log} a_3 = \bar{1},948970\text{1} \end{cases}$$

$$(5)\qquad \begin{cases} h_3 = 86,994 \\ \operatorname{Log} h_3 = 1,9394893 \end{cases}$$

Voici le tableau des résultats :

Tableau C.

DATES.	x.	S.	$12n$.	$\operatorname{Log}(1-a_3^x)$	t observé.	t calculé	DIFFÉRENCES.
Juillet							
27	3	$3.1t+32.2t+15.3t = 112t$	606	$\bar{1},47286$	25,41	25,84	0,
29	4	$23.2t+26.3t+1.4t = 128t$	593	$\bar{1},57402$	31,36	32,62	1,
27	5	$8.2t+31.3t+11.4t = 153t$	589	$\bar{1},64766$	40,07	38,65	−1,
29	6	$3.2t+29.3t+14.4t+4.5 = 169t$	583	$\bar{1},70406$	45,97	44,01	−1,
27	7	$27.3t+19.4t+4.5t = 177t$	578	$\bar{1},74871$	49,13	48,78	−0,
29	8	$6.2t+22.3t+16.4t+6.5 = 172t$	536	$\bar{1},78488$	51,12	53,01	1,
27	9	$14.3t+23.4t+9.5t+4.6 = 203t$	598	$\bar{1},81470$	56,18	56,78	0,

Conclusions. — Les séries A, B, C, obtenues dans diverses conditions expérimentales, nous semblent suffisantes pour démontrer la formule

$$(1)\qquad t = h(1 - a^x).$$

De la série A (21 mars) à la série B (8 avril), la seule différence consiste dans le changement de la distance explosive. Or dans ces deux séries la valeur de a est restée la même. Par conséquent : *la valeur de la base a est indépendante de la distance explosive.*

Notre conclusion ne serait pas exacte si l'on supposait que l'état de l'atmosphère du laboratoire eût subi, du

21 mars au 8 avril, une modification notable. Il faudrait alors supposer que cet effet de l'atmosphère eût été fortuitement neutralisé par le changement de la distance des boules. Cette hypothèse nous paraît inadmissible.

La série C (27 et 29 juillet) nous a donné pour a une valeur très-différente de celle qui correspond aux séries A et B. On peut attribuer ce changement de valeur à trois causes :

1° Substitution de boules de platine aux boules de zinc;

2° Variation probable de l'état atmosphérique du laboratoire par suite de la différence des saisons (avril et juillet);

3° Emploi de supports isolants pour l'armature extérieure. Nous verrons plus loin que la première de ces causes doit être rejetée, tandis que la dernière est dominante.

Remarque sur le choix des unités. — Soit S la surface armée d'une jarre, rapportée à une unité quelconque. La surface totale de l'armature d'un condensateur de x jarres sera $x' = x\mathrm{S}$ et la formule (1) deviendra :

$$t = h\left(1 - a^{\frac{x'}{\mathrm{S}}}\right).$$

Soit, en posant $a' = a^{\frac{1}{\mathrm{S}}}$,

$$t = h(1 - a'^{x'}).$$

La valeur de a' changera avec l'unité de surface.

Si l'on prend pour unité l'armature entière d'une jarre, on a $\mathrm{S} = 1$ et $a' = a$; en prenant pour unité 1 décimètre carré, on aurait $\mathrm{S} = 12{,}43$ et $a' = a^{\frac{1}{12{,}43}}$

Remarque sur le paramètre a. — Il nous paraît probable, bien que nos expériences n'indiquent rien à ce sujet, que la valeur du paramètre a dépend, toutes choses égales d'ailleurs, de l'épaisseur de la lame isolante interposée entre les armatures.

§ V. — Influence de la distance explosive.

Toutes choses égales d'ailleurs, la durée de l'étincelle électrique dépend de la distance des deux boules entre lesquelles se fait la décharge. Nous désignons cette distance par y.

Formule représentant une série d'expériences. — On opère dans l'air libre du laboratoire, et on suppose l'état de cet air invariable autour des boules de décharge. Nos expériences sont représentées par la formule

$$t = k(1 - b^y), \tag{1}$$

dans laquelle k et b sont des paramètres constants.

La courbe de cette formule est de même espèce que celle du paragraphe précédent.

Expériences du 1er et du 4 avril 1870. — L'étincelle jaillissait entre deux boules de cuivre de 11 millimètres de diamètre. La batterie était formée de trois jarres non isolées. La communication des armatures avec les boules était établie comme précédemment.

Tableau D.

y.	S.	N.	$12n$.	t.	DATE.
mm 2	$55.1t + 45.2t = 145t$	100	1035	7,24	1er avril.
	$68.1t + 32.2t = 132t$	100	792	7,83	4 »
3	$20.1t + 63.2t + 17.3t = 197t$	100	1006	12,62	1er »
4	$4.1t + 62.2t + 34.3t = 230t$	100	978	16,34	1er »
5	$4.1t + 128.2t + 63.3t + 5.4t = 469t$	200	798	20,74	1er »
	$7.1t + 54.2t + 39.3t = 232t$	100	754	21,48	4 »
6	$53.2t + 43.3t + 4.4t = 251t$	100	731	24,76	4 »
8	$32.2t + 47.3t + 19.4t + 2.5t = 291t$	100	730	30,28	4 »
10	$26.2t + 43.3t + 23.4t + 8.5t = 313t$	100	699	34,76	4 »

En donnant aux paramètres b et k les valeurs numériques

$$(2)\qquad \begin{cases} b_1 = 0{,}93955 & \operatorname{Log} b_1 = \bar{1}{,}9729190 \\ k_1 = 75{,}75 & \operatorname{Log} k_1 = 1{,}879382_6, \end{cases}$$

on obtient, par le calcul, le tableau suivant :

Tableau D'.

y.	b_1^y.	$\operatorname{Log}(1-b_1^y)$	t calculé.	MOYENNE de t observé.	DIFFÉRENCES
mm					
2	0,88275	$\bar{1}$,06911	8,88	7,54	1,34
3	0,82939	$\bar{1}$,23201	12,92	12,62	0,30
4	0,77925	$\bar{1}$,34390	16,72	16,34	0,38
5	0,73214	$\bar{1}$,42790	20,29	21,11	— 0,82
6	0,68788	$\bar{1}$,49432	23,64	24,76	— 1,12
8	0,60723	$\bar{1}$,59414	29,75	30,28	— 0,83
10	0,53604	$\bar{1}$,66649	35,15	34,74	0,41

Il y a un accord satisfaisant entre les résultats du calcul et les données expérimentales.

Expériences du 12 *et du* 15 *mai.* — La batterie était de trois jarres non isolées, comme dans la série qui précède; les boules étaient en platine, du diamètre de 7 millimètres; elles n'avaient pas encore servi, et par conséquent leur surface était polie.

Tableau E.

y.	S.	N.	$12n$.	t.	DATES.
mm					
2	$73.1t + 27.2t = 127t$	100	640	8,90	12 mai.
4	$24.1t + 68.2t + 8.3t = 184t$	100	723	15,77	15 »
6	$5.1t + 76.2t + 19.3t = 214t$	100	648	22,22	12 »
	$8.1t + 62.2t + 30.3t = 222t$	100	709	21,44	15 »
8	$7.1t + 53.2t + 40.3t = 233t$	100	650	25,01	15 »
11	$42.2t + 52.3t + 6.4t = 264t$	100	642	30,22	12 »
	$23.2t + 65.3t + 12.4t = 289t$	100	769	28,49	15 »
14	$48.2t + 45.3t + 7.4t = 259t$	100	584	32,36	12 »
18	$32.2t + 61.3t + 7.4t = 275t$	100	612	33,49	12 »
22	$25.2t + 61.3t + 14.4t = 289t$	100	615	35,61	12 »

En donnant à b et k dans la formule (1) les valeurs

$$(3)\qquad \begin{cases} b_2 = 0,854724 & \operatorname{Log} b_2 = \bar{1},9318259 \\ k_2 = 35,612 & \operatorname{Log} k_2 = 1,5515904 \end{cases}$$

on obtient les résultats suivants :

Tableau E'.

y.	b_2^y.	$\operatorname{Log}(1 - b_2^y)$.	t.	ÉCART avec l'observation.
mm				
2	0,73055	$\bar{1},430473$	9,59	0,69
4	0,53371	$\bar{1},668658$	16,61	0,84
6	0,38990	$\bar{1},785400$	21,73	— 0,11
8	0,28484	$\bar{1},854400$	25,47	0,46
11	0,17785	$\bar{1},915002$	29,28	— 0,07
14	0,11106	$\bar{1},949067$	31,67	— 0,69
18	0,05928	$\bar{1},973454$	33,50	0,01
22	0,03163	$\bar{1},986039$	34,49	— 1,12

Expériences du 13 *mai.* — Mêmes boules de décharge

que dans la série précédente; la batterie contenait 7 jarres au lieu de 3.

Tableau F.

r.	S.	N.	12n.	t.
mm				
6	$35.2t + 60.3t + 5.4t = 270t$	100	636	31,45
10	$9.2t + 51.3t + 40.4t = 331t$	100	672	38,85
14	$60.3t + 40.4t = 340t$	100	640	42,19
18	$15.2t + 56.3t + 25.4t + 4.5t = 318t$	100	536	46,27
6	$6.1t + 147.2t + 47,3t = 441t$	200	568	26,41

Ce tableau indique les expériences dans l'ordre où elles ont été faites. Les deux valeurs trouvées au commencement et à la fin de la séance pour la durée correspondant au même écartement de 6 millimètres diffèrent sensiblement l'une de l'autre, probablement parce que l'état de l'atmosphère du laboratoire a changé pendant les expériences. La moyenne des deux observations est

$$t_6 = 28,93.$$

En adoptant pour b et k les valeurs

$$(4) \quad \begin{cases} b_3 = b_2 = 0,854724 & \text{Log } b_3 = \bar{1},931825 9 \\ k_3 = 48,361 & \text{Log } k_3 = 1,6844012 \end{cases}$$

on trouve, au moyen de la formule (1), les valeurs suivantes :

Tableau F'.

r.	b_3^r.	Log$(1 - b_3^r)$.	t.	ÉCART avec l'observation.
6	0,38990	$\bar{1}$,785400	29,50	0,57
10	0,20809	$\bar{1}$,898674	38,29	— 0,56
14	0,11106	$\bar{1}$,949067	43,00	0,81
18	0,05928	$\bar{1}$,973454	45,48	— 0,79

Expériences du 10 juin. — Dans les trois séries D, E, F, les boules de décharge étaient placées à l'intérieur du cabinet noir, où le chronoscope était installé, et par conséquent dans un espace assez restreint, où la présence des observateurs pouvait modifier considérablement l'état de l'air. A partir du 10 juin, nous avons placé les boules dans la grande salle, près de la cloison du cabinet noir. Le tube du collimateur traversait la cloison, afin qu'on pût mettre le milieu de l'intervalle des boules au foyer de la lentille.

Le tableau suivant contient les résultats que nous avons obtenus le 10 juin avec cette nouvelle disposition. On se servait des boules de platine employées dans les séries précédentes. Le nombre des jarres a été d'abord de 7, puis de 3.

Tableau G.

y.	S.	N.	12 R.	t.	NOMBRE de jarres.
mm					
6	$2.1t+37.2t+11.3t=109t$	50	371	39,89	
8	$28.2t+19.3t+3.4t=125t$	50	357	50,42	
11	$14.2t+30.3t+6.4t=142t$	50	355	60,28	7
15	$34.3t+16.4t+\quad=166t$	50	355	73,80	
18	$31.3t+41.4t+28.5t=397t$	100	380	86,05	
11	$6.1t+32.2t+12.3t=106t$	50	346	41,04	3
18	$24.2t+22.3t+4.4t=130t$	50	346	54,91	

En donnant à b la valeur

$$(5)\qquad b_1=b_1=0,93955 \quad \log b_1=\bar{1},9729190$$

et à k les valeurs respectives

$$(6)\quad \begin{cases} k_1=125,972 \quad \log k_1=2,1002750, & \text{pour la batterie de 7 jarres.} \\ k'_1=82,041 \quad \log k'_1=1,9140309, & \text{pour la batterie de 3 jarres.} \end{cases}$$

On calcule par la formule (1) le tableau suivant :

Tableau G'.

y.	b^y.	$\mathrm{Log}(1-b^y)$.	t.	ÉCART avec l'observation.	NOMBRE de jarres.
6	0,68788	$\bar{1},49432$	39,32	— 0,57	7
8	0,60723	$\bar{1},59414$	49,48	— 0,94	7
11	0,50362	$\bar{1},69581$	62,53	+ 2,25	7
			40,72	— 0,32	3
14	0,41780	$\bar{1},76514$	73,35	— 0,45	7
18	0,32549	$\bar{1},82899$	84,98	— 1,07	7
			55,34	+ 0,43	3

Conclusions. — Les séries D, E, F, G, obtenues à diverses époques et dans diverses conditions expérimentales, justifient l'adoption de la formule

$$t = k(1 - b^y). \tag{1}$$

Les valeurs des paramètres k et b dépendent des circonstances dans lesquelles on opère. Quelques résultats importants, en ce qui concerne b, ressortent de la comparaison de ces séries.

La série F est obtenue avec les boules de platine et une batterie de 7 jarres ; il en est de même pour la première partie de la série G. Ce qui a seulement changé d'une série à l'autre, c'est l'état atmosphérique dans le voisinage des boules. Pour la série F, l'air traversé par l'étincelle était celui du cabinet noir (13 mai). Pour la série G, l'air est celui de la grande salle (10 juin). Cette différence a fait passer b de la valeur

$$b_3 = 0,854724 \text{ (série F)}$$

à la valeur plus grande

$$b_4 = 0,939550 \text{ (série G)}.$$

Ainsi, *toutes choses égales d'ailleurs, la valeur de la base b dépend de la nature du milieu que traverse l'étincelle.*

De la série E à la série F, le seul changement qui ait eu lieu dans les conditions expérimentales consiste dans la substitution d'une batterie de 7 jarres à une batterie de 3. La date du 13 mai, relative à la série F, est entre les dates (12 et 15 mai) relatives à la série E; il n'y a pas de changement notable dans l'état de l'air. Il s'agit, dans les deux séries, de l'atmosphère du cabinet noir. La valeur de b est la même,

$$b_2 = b_3 = 0,854724.$$

De même pour les deux parties de la série G, exécutées le même jour, dans l'air de la grande salle.

Donc *la valeur de la base b est indépendante de la surface du condensateur.*

En comparant les deux séries D et G, qui conduisent l'une et l'autre à la même valeur de b,

$$b_1 = b_4 = 0,93955.$$

On remarque dans les conditions expérimentales les différences suivantes :

Série D. — Boules de cuivre dans le cabinet noir; batterie de 3 jarres. Dates du 1er et du 4 avril.

Série G. — Boules de platine hors du cabinet noir; batterie de 3 jarres. Date du 10 juin.

Si l'on supposait que la nature des boules pût influencer la valeur de b, il faudrait admettre que cette influence s'est trouvée *fortuitement* compensée par une autre influence, telle que la variation de l'air atmosphérique autour des boules.

Nous verrons dans la suite que la nature des boules n'influe pas sur b, par conséquent l'égalité de b_1 et de b_4 in-

dique l'équivalence des milieux traversés par la décharge dans les séries D et G.

Loi de la résistance explosive. — Si la couche d'air traversée par la décharge était invariable, on pourrait mesurer la *résistance explosive* par le nombre de millimètres qui sépare les boules. On prendrait ainsi pour unité de résistance *une couche de cet air ayant* 1 *millimètre d'épaisseur.*

Lorsque l'étincelle éclate dans un autre milieu, la résistance est différente pour la même longueur. On peut se proposer de mesurer avec une même unité la résistance dans les divers milieux, et chercher ce que devient la formule (1) avec cette modification.

L'épaisseur 1 millimètre du premier milieu équivaut à une certaine épaisseur ε du second. Si l'on a mesuré y millimètres entre les deux boules dans le premier milieu, la longueur équivalente du second milieu est $y\varepsilon$. Prenons pour unité de résistance celle de l'épaisseur ε_0 du second milieu; la résistance de la couche y rapportée à cette unité sera

$$y' = \frac{y\varepsilon}{\varepsilon_0}. \tag{7}$$

Par suite la formule

$$t = k(1 - b^y), \tag{8}$$

obtenue avec l'ancienne unité, deviendra avec l'unité nouvelle

$$t = k'(1 - b'^{y'}). \tag{9}$$

Les paramètres k et k' représentent l'un comme l'autre la valeur limite que prendrait la durée de l'étincelle si l'on augmentait indéfiniment la résistance explosive; ils sont indépendants de l'unité adoptée, et l'on a

$$k = k'. \tag{10}$$

Les valeurs de t données par l'une ou l'autre des formules (8) et (9) devant être égales, quelle que soit l'unité de résistance, on a aussi

$$b'^{r'} = b^{r}, \quad \text{d'où} \quad b = b'^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}. \tag{11}$$

On voit ainsi comment la valeur de la base b de la formule (1) dépend de la nature du milieu et de l'unité de résistance. Un changement dans cette valeur indique un changement dans la nature du milieu où jaillit l'étincelle.

Prenons pour unité de résistance celle d'une couche d'air *dans les circonstances normales*, d'épaisseur ε_0, telle que b' prenne la valeur $\frac{1}{e}$, e désignant la base des logarithmes népériens; la formule (9) devient

$$t = k(1 - e^{-r'}). \tag{12}$$

Cette formule exprime *la loi de la résistance explosive*; il n'y entre plus qu'un paramètre.

On déduit de cette loi un moyen de comparer entre elles les résistances des divers milieux pour le passage de l'étincelle.

En effet, l'expérience au chronoscope ayant fait connaître b dans un milieu quelconque, on calculera $\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ par la formule (11) qui devient

$$b = e^{-\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}. \tag{13}$$

En opérant de même avec un autre milieu, on calculera $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}$. Une simple division donnera ensuite le rapport $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}$ des résistances de ces deux milieux, pris sous la même épaisseur.

La valeur de ε_0 pourrait s'obtenir au moyen d'expériences faites sur l'*air normal*. Ces expériences donneraient une

valeur de b que l'on porterait dans la formule (13); on ferait $\varepsilon = 1$ et l'on résoudrait par rapport à ε_0.

Cette détermination faite, on pourrait aisément calculer les *valeurs absolues de* ε pour les autres milieux, c'est-à-dire les épaisseurs d'air normal équivalentes à celle de $0^m,001$ prise dans ces milieux.

Voici une application de cette méthode aux séries D, E, F, G. Dans les expériences des 1er avril, 4 avril, 10 juin, nous avons trouvé

$$b_1 = b_4 = 0,93955.$$

En substituant cette valeur à b dans l'équation (13), on obtient

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = 0,062354.$$

Dans les expériences des 12, 13 et 15 mai, on a eu

$$b_2 = b_3 = 0,854724.$$

Cela conduit à

$$\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} = 0,156970.$$

Ainsi la résistance explosive était, dans ces trois séries, $2\frac{1}{2}$ fois plus grande que dans les trois autres.

§ VI. — Influence des boules de décharge et de l'humidité.

Formule composée. — Les formules

$$t = h(1 - a^x),$$
$$t = k(1 - b^y),$$

relatives à la surface x du condensateur et à la distance explosive y, conduisent à la formule composée

$$t = K(1 - a^x)(1 - b^y). \qquad (1)$$

Nous savons que a est indépendant de la distance explo-

sive, et que b est indépendant de la surface du condensateur.

La base a dépend de la lame isolante, du degré d'isolement, et la base b caractérise la résistance explosive d'une couche d'air de 1 millimètre d'épaisseur.

Le paramètre K représente la limite vers laquelle tend la durée de l'étincelle, quand on augmente la surface de la batterie et l'écartement des boules. Si le circuit de décharge est invariable, la valeur de K ne peut dépendre que de la nature des surfaces entre lesquelles éclatent les étincelles.

Variation du diamètre des boules. — La ligne des centres des deux boules traverse leurs surfaces en deux points, autour desquels se passent les phénomènes d'arrachement et d'apport de particules matérielles. Les éléments superficiels en ces deux points semblent donc devoir influer seuls, à l'exclusion des autres parties de la surface, sur la manière d'être des étincelles. Par suite, le diamètre des boules ne doit pas influencer la durée de la décharge.

C'est en effet ce que démontrent les expériences suivantes :

1° 13 *juin*. 3 jarres; 9 millimètres d'écartement; boules de charbon de 27 millimètres de diamètre.

$$(2)\quad \begin{cases} S = 18.2t + 12.3t + 11.4t + 9.5t = 161 \text{ trait}s \\ N = 50 \qquad\qquad 12n = 641 \\ t = 39,31 \end{cases}$$

Mêmes circonstances, boules de charbon de 14 millimètres de diamètre.

$$(3)\quad \begin{cases} S = 14.2t + 14.3t + 22.4t = 158t. \\ N = 50 \qquad\qquad 12n = 645 \\ t = 38.26 \end{cases}$$

La moyenne des deux valeurs est 38,89; elles s'en écartent très-peu.

2° 17 *juin*. 7 jarres; 8 millimètres d'écartement; boules de laiton de 11 millimètres.

$$(4)\qquad \begin{cases} S = 16.2t + 57.3t + 20.4t + 7.5t = 318t. \\ N = 100 \qquad\qquad\qquad\qquad 12n = 506 \\ t = 49.01 \end{cases}$$

Mêmes circonstances; boules de laiton de 30 milimètres.

$$(5)\qquad \begin{cases} S = 18.2t + 53.3t + 18.4t + 9.5t = 318t. \\ N = 100 \qquad\qquad\qquad\qquad 12n = 512 \\ t = 48,45 \end{cases}$$

La moyenne de ces deux valeurs est 48,73.

Nous admettrons donc que *le diamètre des boules n'influe pas sur la durée de l'étincelle.*

Les bases a et b sont indépendantes des boules. — Reportons-nous aux séries A, B et D. Les deux premières sont obtenues avec des boules de zinc. Comme elles ont donné pour la base a la même valeur

$$a_2 = a_1 = 0,80360,$$

on voit que les conditions ambiantes ont été les mêmes pour ces deux séries. On obtiendra la valeur de b, en se servant de la formule composée (1).

On a pour la série A

$$h_1(1 - a^z) = K(1 - a^z)(1 - b^{2,292}),$$

et pour la série B

$$h_2(1 - a^z) = K(1 - a^z)(1 - b^5),$$

équation où b a la même valeur, puisque l'air était dans le même état.

On tire de là

$$(6)\qquad \frac{1 - b^5}{1 - b^{2,292}} = \frac{h_2}{h_1} = \frac{66,48020}{33,05355},$$

d'où

$$\log(1-b^5)-\log(1-b^{2,292})=0,3034740. \tag{7}$$

Si l'on pose dans le premier membre de cette équation

$$\begin{cases} b=0,93955 \\ \log b=\bar{1},9729190, \end{cases} \tag{8}$$

on obtient la valeur 0,30346, très-voisine du second nombre. L'équation est donc résolue à l'aide de cette valeur de b; or c'est justement la valeur de b trouvée pour la série D, avec des boules de cuivre, le 1er et le 4 avril. Comme ces dates sont intermédiaires entre celles des séries A (21 mars) et B (8 avril), il est permis de penser que l'état atmosphérique était le même.

Ainsi, toutes choses égales d'ailleurs, la substitution des boules de cuivre aux boules de zinc n'a pas modifié la valeur de b. Il en résulte que *la base b est indépendante de la nature des boules*.

Nous n'avons pas, dans les séries que nous avons décrites, les éléments nécessaires pour prouver rigoureusement que *la base a est*, elle aussi, *indépendante des boules*.

Mais du moment que la nature des boules n'exerce aucune influence sur la base b, dont la valeur dépend, comme nous l'avons démontré, de la nature du milieu dans lequel ces boules sont plongées, il est bien naturel d'admettre *à fortiori* qu'il n'y a pas non plus d'influence exercée par la nature des boules sur la base a dont la valeur dépend d'autres circonstances relatives à la batterie, telles que le degré d'isolement, l'atmosphère ambiante, l'épaisseur de la lame isolante, etc.

Valeurs de K *pour le zinc et le cuivre.* — Connaissant la valeur de b pour la série B, nous pouvons calculer K pour les boules de zinc.

On a

$$h_2(1-a^z)=K_1(1-a^z)(1-b^5),$$

d'où l'on tire

$$(9) \qquad K_1 = \frac{k_2}{1 - b^4} = \frac{66,802}{1 - 0,939^{55}} = 248.$$

La série A conduit à la même valeur.

Connaissant d'autre part la valeur de a pour la série D, nous pouvons calculer la valeur K relative au cuivre par l'équation

$$k_1(1 - b^7) = K_2(1 - a^3)(1 - b^7),$$

d'où

$$(10) \qquad K_2 = \frac{k_1}{1 - a^3} = \frac{75,750}{1 - 0,8036^3} = 157.$$

Valeur de K *pour le platine.* — On peut recourir aux séries E et F qui, d'après les remarques du paragraphe précédent, correspondent aux mêmes conditions ambiantes, soit pour les boules, soit pour la batterie. Nous avons pour la série E

$$k_2(1 - b_2^7) = K_3(1 - a^3)(1 - b_2^7),$$

et pour la série F

$$k_3(1 - b_3^7) = K_3(1 - a^7)(1 - b^7).$$

Ces équations servent à calculer a et K.

Pour a, on résout l'équation

$$(11) \qquad \frac{1 - a^7}{1 - a^3} = \frac{k_3}{k_2} = \frac{48,361}{35,612},$$

ou bien

$$(12) \qquad \log(1 - a^7) - \log(1 - a^3) = 0,1328108.$$

En substituant pour a la valeur

$$(13) \qquad \begin{cases} a' = 0,67609 \\ \log a' = \bar{1},83000045. \end{cases}$$

on a 0,1325484 pour le premier membre de l'équation (12); a' est donc une valeur très-approchée de la racine.

On a ensuite

$$K_3 = \frac{35,612}{1-a'^3} = \frac{48,361}{1-a'^7} = 52 \text{ environ.} \tag{14}$$

Les deux parties de la série G, respectivement obtenues avec 7 et 3 jarres conduisent aussi à une valeur de K.

On a

$$k_4(1-b_4^\gamma) = K_4(1-a^7)(1-b_4^\gamma)$$

et

$$k'_4(1-b_4^\gamma) = K_4(1-a^3)(1-b_4^\gamma),$$

d'où

$$\frac{1-a^7}{1-a^3} = \frac{k_4}{k'_4} = \frac{125,972}{82,041}, \tag{15}$$

ou bien

$$\log(1-a^7) - \log(1-a^3) = 0,1862441. \tag{16}$$

En substituant à a la valeur

$$\begin{cases} a'' = 0,76648 \\ \log a'' = \bar{1},8845008, \end{cases} \tag{17}$$

on a pour le premier membre 0,1865141; a'' est donc une valeur approchée de la racine.

On a ensuite

$$K_4 = \frac{125,972}{1-a''^7} = \frac{82,041}{1-a''^3} = 149 \text{ environ.} \tag{18}$$

La série G a été obtenue avec les mêmes boules de platine que les séries E et F. Mais dans ces deux dernières les boules de platines étaient neuves et parfaitement polies; dans la série G, les boules étaient altérées profondément par les décharges qu'elles avaient subies depuis un mois de service.

Expériences sur l'air humide. — Un ballon de verre renferme de l'eau en ébullition. Autour du col est disposé un cylindre de verre vertical de 8 centimètres de diamètre environ et de 30 centimètres de hauteur. L'air extérieur s'élève librement dans ce cylindre par le bas, en se mêlant à la vapeur d'eau. Les boules de platine sont placées vers le haut du cylindre, dans le courant d'air humide. La température de ce courant est auprès des boules de 40 degrés.

La batterie n'est pas isolée et est assez voisine des boules pour que l'air ambiant soit modifié par la vapeur d'eau de l'appareil.

Dans ces circonstances, voici les résultats observés le 30 juin.

Tableau H.

x.	y.	S.	N.	$12n$.	t.
8	8	$31.2t+59.3t+10.4t=279t$	100	452	46,24
4	8	$14.1t+71.2t+13.3t=199t$	100	452	28,54
8	4	$5.1t+81.2t+14.3t=209t$	100	456	30,48
8	8	$39.2t+57.3t+4.4t=265t$	100	444	43,92

Les cent dernières expériences correspondent aux mêmes valeurs de x et y que les cent premières. Bien que les deux valeurs de t obtenues au commencement et à la fin de la série ne soient pas tout à fait égales, elles diffèrent assez peu l'une de l'autre pour prouver que nous avons opéré dans des conditions ambiantes à peu près constantes. La moyenne de ces valeurs est 45,08.

Calculons les valeurs de a, b, K.

Avec les mêmes valeurs de y, la première et la deuxième observation donnent

$$\frac{1-a^8}{1-a^4}=1+a^4=\frac{45\ 08}{28,54}, \tag{19}$$

d'ou l'on tire

$$(20)\qquad \begin{cases} \log a = \bar{1},9471446 \\ a = 0,88541. \end{cases}$$

Avec les mêmes valeurs de x, la première et la troisième observation donnent

$$\frac{1-b^8}{1-b^4} = 1 + b^4 = \frac{45,08}{30,48},$$

d'où l'on déduit

$$(21)\qquad \begin{cases} \log b = \bar{1},9201587 \\ b = 0,83207. \end{cases}$$

Enfin on tire K de l'équation

$$K(1-a^8)(1-b^8) = 45,08,$$

qui donne

$$(22)\qquad K = 94.$$

Cette valeur diffère de celles que nous avons déjà trouvées dans d'autres circonstances. Cela tient sans nul doute à la couche d'eau qui se condensait sur les boules et qui modifiait l'état de la surface.

Récapitulation de toutes les expériences précédentes. — En classant par ordre de grandeur les valeurs obtenues à diverses époques et dans diverses conditions expérimentales pour les paramètres a, b, K, nous trouvons

1° *Valeurs de a.*

Séries E (12 et 15 mai) et F (13 mai)...	0,67609
Série G (10 juin),.....	0,76648
Séries A (21 mars), B (8 avril), D (1er et 4 avril)..... ..	0,80360
Série H (30 juin)..... ..	0,88541
Série C (27 et 29 juillet)..... ..	0,88914

2° *Valeurs de b.*

Série H	0,83207
Séries E et F	0,85472
Séries A, B, D, G	0,93955

3° *Valeurs de* K.

Séries E et F (platine neuf)	52
Série H (platine mouillé)	94
Série G (platine altéré par de fortes décharges)	149
Série D (cuivre)	157
Séries A et B (zinc)	248

La plus petite valeur de b correspond à la série H, pour laquelle les boules étaient immergées dans la vapeur d'eau à 40 degrés.

Si l'on pose, comme nous l'avons indiqué au § V,

$$b = e^{-\frac{t}{t_0}},$$

on voit que la plus grande valeur trouvée pour t correspond à la série H. Ainsi *la résistance explosive d'une couche d'air tellement humide qu'elle mouille les boules de décharge, est plus grande que celle de l'air ordinaire.*

§ VII. — Influence de la résistance du circuit conducteur.

Dans toutes les expériences précédemment décrites, les armatures de la batterie communiquaient avec les boules de décharge à l'aide de deux fils de cuivre de $0^{mm},9$ de diamètre, ayant pour longueurs $1^{m},64$ et $1^{m},84$, soit au total $3^{m},48$. Dans les expériences suivantes, on a fait usage de fils longs et fins, afin d'augmenter la résistance du circuit de quantités connues.

Formule représentant les expériences. — En chan-

geant, toutes choses égales d'ailleurs, la longueur z du fil qui réunit les boules aux armatures, on fait varier la durée t de l'étincelle, suivant la formule

$$(1) \qquad t = \frac{l}{1 + cz^{\frac{4}{5}}}$$

dans laquelle l et c sont des paramètres constants.

La courbe que représente cette équation est infinie. La branche correspondant aux valeurs positives de z part de l'axe des t qu'elle coupe à la hauteur $t = l$; elle tourne sa convexité vers l'axe de z, auquel elle est asymptote. Elle n'a ni inflexion ni points singuliers.

Expériences du 18 *juillet* 1870. — Nous avons ajouté au circuit primitif diverses longueurs d'un fil de laiton de $0^{mm},338$ de diamètre.

Ce fil était isolé dans l'air au moyen de supports de verre fixés à la muraille; il décrivait une ligne brisée, gauche, dont les divers segments ne pouvaient exercer les uns sur les autres aucun effet d'induction.

La résistance des fils de cuivre, qui formaient notre circuit primitif, était équivalente à celle de $0^{m},142$ du fil de laiton; on obtenait, pour chaque expérience, la valeur de z en ajoutant ce nombre à la longueur du fil de laiton évaluée en mètres.

Ayant installé une batterie de 4 jarres, et les boules de platine étant distantes de 8 millimètres, nous avons fait varier z, depuis $0^{m},142$ jusqu'à 30 mètres. La batterie n'était pas isolée. Voici les résultats observés :

Tableau I.

z.	S.	N.	$12n$.	t.
m				
0,142	$34.2t + 51.3t + 15.4t = 281t$	100	574	36,75
2,000	$8.1t + 35.2t + 7.3t = 99t$	50	624	20,51
5,000	$25.1t + 25.2t = 75t$	50	629	12,71
10,000	$40.1t + 10.2t = 60t$	50	630	7,93
20,000	$40.1t + 10.2t = 60t$	50	945	5,29
30,000	$45.1t + 5.2t = 55t$	50	994	4,02

Assignons aux paramètres de la formule (1) les valeurs

$$(2)\qquad \begin{cases} c = 0{,}646966, & \log c = \bar{1},8108817, \\ l_1 = 41{,}806, & \log l_1 = 1{,}6212371. \end{cases}$$

Nous formerons par le calcul le tableau suivant :

Tableau I'.

z.	$\log cz^{\frac{4}{5}}$.	$\log\left(1 + cz^{\frac{4}{5}}\right)$.	t.	ÉCART avec l'observation.
0,142	$\bar{1},1326384$	0,0552713	36,81	0,06
2,000	0,0507057	0,3271218	19,68	— 0,83
5,000	0,3700577	0,5243364	12,49	— 0,22
10,000	0,6108817	0,7060416	8,23	0,30
20,000	0,8517059	0,9088773	5,16	— 0,13
30,000	0,9925715	1,0348048	3,86	— 0,16

L'accord est satisfaisant entre le calcul et l'observation.

Expériences des 15 *et* 16 *juillet.* — Il y avait 8 jarres à la batterie, et l'écartement des boules de platine était de 5 millimètres.

La formule (1) convient avec la même valeur de c et

avec la valeur nouvelle de l

$$(3)\qquad \begin{cases} l_2 = 40{,}40, \\ \log l_2 = 1{,}6063652. \end{cases}$$

Le tableau suivant renferme les résultats du calcul et ceux de l'observation.

Tableau K.

z.	S.	N.	$12n$.	t. observé.	t. calculé	DIFFÉRENCE.
m						
0,142	$30.2t+55.3t+15.4t=285t$	100	602	35,71	35,57	0,17
2	$34.1t+50.2t+16.3t=182t$	100	582	19,24	19,02	0,22
5	$42.1t+52.2t+6.3t=164t$	100	803	11,70	12,08	—0,38
10	$27.1t+22.2t+1.3t=74t$	50	997	7,82	7,95	—0,13
20	$4.0t+41.1t+5.2t=51t$	50	998	3,26	4,98	—1,72

Expériences du 17 juillet. — Il y avait 4 jarres à la batterie et 12 millimètres d'écartement entre les boules.

Le paramètre c conserve la même valeur; mais l prend une nouvelle valeur

$$(4)\qquad \begin{cases} l_3 = 70{,}64, \\ \log l_3 = 1{,}8490564. \end{cases}$$

Dans la première expérience, on avait réuni les boules de décharge aux armatures par de gros fils de cuivre de résistance négligeable.

Tableau L.

z.	S.	N.	$12n$.	t observé.	t calculé	DIFFÉRENCES
Négligeable.	$29.2t+13.3t+8.4t=129t$	50	271	69,37	70,64	—1,27
m 0,142	"	"	"	"	60,78	"
5	$12.1t+71.2t+17.3t=205t$	100	576	23,43	21,12	2,31
10	$22.1t+28.2t=78t$	50	589	14,60	13,90	0,70

Nous signalerons encore une expérience dans laquelle on a fait communiquer le circuit, qui était de 2 mètres de notre fil de laiton, avec une grande feuille d'étain isolée, ayant environ $0^m,40$ de largeur et $0^m,80$ de longueur. La durée de l'étincelle était de 20 millionièmes de seconde sans la feuille d'étain, et de 27 avec cette feuille. La feuille ne communiquait avec le circuit que par un de ses points.

Conclusions. — Les séries I, K, L, obtenues avec diverses batteries et diverses distances explosives, justifient l'emploi de la formule (1). *Le paramètre c est indépendant de la surface du condensateur et de la résistance explosive.*

Il paraît très-probable qu'il ne dépend ni de la nature des boules ni des conditions ambiantes. Quant au paramètre *l*, il représente la durée de l'étincelle dans le cas limite où la résistance du circuit conducteur serait absolument nulle; il est donc indépendant de l'unité de résistance.

Le paramètre *c* dépend évidemment de l'unité de résistance adoptée. Il serait facile de choisir une unité qui rendît le paramètre égal à l'unité. Nous ne nous arrêterons pas à faire ce calcul, qui ne présente aucune difficulté.

§ VIII. — Formule générale exprimant la durée de l'étincelle en fonction des trois variables x, y, z.

Les diverses formules que nous avons trouvées précédemment sont toutes renfermées dans la suivante, qui nous paraît représenter les lois des phénomènes, et non simplement un résultat empirique,

$$(1) \qquad t = H\frac{(1-a^x)(1-b^y)}{1+cz^{\frac{4}{5}}},$$

x désignant la surface du condensateur,

y la résistance explosive,

z la résistance du circuit conducteur.

La base a est positive, inférieure à l'unité; elle dépend de l'état d'isolement de la batterie et sans doute de la lame isolante.

La base b, également positive et moindre que l'unité, dépend exclusivement de *l'unité de résistance explosive*. On peut lui donner la valeur $\frac{1}{e}$ en choisissant une unité convenable.

Le coefficient c dépend uniquement de *l'unité de résistance du circuit*. On peut prendre une unité qui donne à ce coefficient la valeur 1.

La constante H représente la limite vers laquelle tend la durée de l'étincelle quand on augmente indéfiniment la surface du condensateur et la résistance explosive, et qu'on diminue au contraire la résistance du circuit conducteur.

Sa valeur dépend de la substance des boules de décharge et de l'état physique de leurs surfaces dans le voisinage des points où éclate l'étincelle. Comme ces surfaces sont altérées par les décharges elles-mêmes, la valeur de H est pour ainsi dire *très-fragile;* elle peut subir, à l'insu de l'observateur, des variations considérables : ce qui rend les séries régulières, telles que celles qui ont été citées dans ce travail, assez difficiles à obtenir.

Les observations d'étincelle que nous avons relatées précédemment sont au nombre de 7000 environ. Nous avons dû rejeter beaucoup d'expériences dans lesquelles l'altération des boules et le changement atmosphérique avaient produit des perturbations évidentes.

Détermination de la constante H. — La valeur de la constante H est en relation très-simple avec la constante K des paragraphes précédents. On a, en effet,

$$= K(1 - a^x)(1 - b^y) = H \frac{(1 - a^x)(1 - b^y)}{1 + cz^{\frac{4}{5}}},$$

en donnant à z la valeur $0^m,142$, et à c la valeur 0,646966.

On en déduit

$$H = K\left(1 + 0,646966 \times 0,142^{\frac{4}{5}}\right) \quad (2)$$

ou, approximativement

$$H = 1,1357\,K. \quad (3)$$

Pour les diverses valeurs de K, précédemment trouvées, on a :

Valeurs de H.

Séries A et B.	Boules de zinc.....	282
Série D.....	Boules de cuivre.....	178
Séries E et F.	Boules de platine neuves.....	59
Série G.....	Boules de platine après un mois de service.....	169
Série H.....	Boules de platine mouillées....	107

Voici maintenant comment on peut déterminer H sans l'intermédiaire de K. Les expériences suivantes ont été faites avec un circuit de $5^m,5$ de notre fil de laiton.

Tableau M.

DATES.	x.	y	S.	N.	$12n$.	t.
5 juillet.	8	8	$15.2t+53.3t+32.4t=317t$	100	991	24,90
Id.	4	8	$3.1t+55.2t+42.3t=239t$	100	973	17,37
8 juillet.	4	2	$21.1t+62.2t+17.3t=196t$	100	540	23,33
Id.	4	8	$51.1t+38.2t+11.4t=260t$	100	1092	17,40

La moyenne des deux valeurs de t, obtenues pour $x = 4$ et $y = 8$, est 17,385.

Pour obtenir la valeur de b, relative à ces expériences, il suffit de résoudre l'équation

$$\frac{1 - b^{12}}{1 - b^8} = \frac{23,33}{17,385}. \quad (4)$$

On trouve approximativement

$$b = 0{,}93955. \tag{5}$$

On obtient de même la valeur de a en résolvant l'équation

$$\frac{1-a^8}{1-a^4} = \frac{24{,}90}{17{,}385}, \tag{6}$$

dont la racine est à peu près

$$a = 0{,}80361. \tag{7}$$

Cela posé, on peut calculer la valeur de H au moyen de l'une des trois équations

$$\begin{aligned} \mathrm{H} &= \frac{24{,}90\left(1+cz^{\frac{4}{5}}\right)}{(1-a^8)(1-b^8)} = \frac{23{,}33\left(1+cz^{\frac{4}{5}}\right)}{(1-a^4)(1-b^{12})} \\ &= \frac{17{,}385\left(1+cz^{\frac{4}{5}}\right)}{(1-a^4)(1-b^8)}, \end{aligned} \tag{8}$$

dans lesquelles on donne à a la valeur 0,80361, à b la valeur 0,93955, à z la valeur 5,5 et à c la valeur 0,646966.

On trouve ainsi

$$\log \mathrm{H} = \begin{cases} 2{,}41861, \\ 2{,}41418, \\ 2{,}42396, \end{cases} \tag{9}$$

dont la moyenne est

$$\log \mathrm{H} = 2{,}41892. \tag{10}$$

On en déduit

$$\mathrm{H} = 262. \tag{11}$$

Ainsi, pour nos boules de platine, H a pris successivement les valeurs

59 (12, 13 et 15 mai),
169 (10 juin),
262 (5 et 8 juillet).

Il importe de remarquer que ces boules ont toujours été abandonnées à elles-mêmes pendant les trois mois qu'a duré leur usage; qu'on s'est abstenu de les frotter pour les nettoyer, et qu'elles étaient par conséquent couvertes de la couche pulvérulente de métal que produisent les décharges. Cette couche augmentait donc peu à peu, et c'est ainsi qu'on s'explique l'accroissement graduel de H avec le temps.

§ IX. — Décharges en cascade.

Formule pour une cascade simple. — Deux batteries de même verre sont isolées complétement du sol. Désignons par x_1 et x_2 leurs surfaces. Si l'on faisait communiquer entre elles respectivement les deux armatures intérieures et les deux armatures extérieures, on aurait une batterie unique de surface

$$X = x_1 + x_2. \tag{1}$$

Dans ces conditions, la batterie unique produirait des étincelles de durée t, régie par les lois précédentes.

Si maintenant, sans changer les autres conditions de l'expérience, on fait communiquer l'armature intérieure de l'une avec l'armature extérieure de l'autre, on constituera une *cascade simple*, produisant des étincelles de durée θ inférieure à t.

La relation entre θ et t est donnée par la formule

$$\theta = \varepsilon t \left(\frac{x_1 x_2}{X^2}\right)^{\omega}, \tag{2}$$

ε et ω désignant des paramètres numériques.

Expériences du 23 *juillet.* — Boules de platine écartées de 12 millimètres; — communication des armatures établie par de larges bandes d'étain; — batterie de 8 jarres égales, qui était décomposée en deux batteries partielles de toutes les manières possibles.

Le tableau suivant contient les résultats observés et ceux que donne la formule (2) quand on y fait $\omega = \frac{4}{3}$ et $\varepsilon t = 228,64$.

Tableau N.

x_1	x_2	S.	N.	$12n$.	θ observé.	θ calculé.	DIFFÉRENCE.
7	1	$72.1t+28.2t \quad = 128t$	100	474	12,23	11,96	0,27
6	2	$21.1t+71.2t+8.3t \quad = 187t$	100	496	23,59	24,53	−0,94
5	3	$3.1t+57.2t+37.3t+3.4t = 240t$	100	509	33,39	33,04	0,35
4	4	$50.1t+45.3t+5.4t \quad = 255t$	100	500	37,00	36,01	0,99

Voici une autre série, faite le même jour avec 6 jarres au lieu de 8; les circonstances ne changent pas.

Le tableau suivant contient les résultats observés et ceux que donne la formule (2) avec $\omega = \frac{4}{3}$ et $\varepsilon t = 136,52$.

Tableau O.

x_1	x_2	S.	N.	$12n$.	θ observé.	θ calculé.	DIFFÉRENCE
5	1	$41.1t+9.2t \quad = 59t$	50	494	9,71	9,81	−0,10
4	2	$21.1t+29.2t \quad = 79t$	50	494	17,81	18,37	−0,56
3	3	$14.1t+32.2t+4.3t = 90t$	50	490	22,45	21,50	0,95

Nous connaissons donc la valeur

$$\omega = \frac{4}{3} \tag{3}$$

de l'exposant de la formule (2).

Pour déterminer le paramètre ε, il faut tirer de l'expérience les valeurs de t qui correspondent aux deux séries.

Nous avons trouvé pour les 8 jarres (série N)

$$(4)\qquad \begin{cases} S = 9.1 + 36.2 + 5.3 = 96 \\ N = 50 \qquad\qquad 12n = 220 \\ t = 55,45 \end{cases}$$

et pour les six jarres (série O)

$$(5)\qquad \begin{cases} S = 3.1 + 27.2 + 18.3 + 2.4 = 119 \\ N = 50 \qquad\qquad 12n = 481 \\ t = 34,93 \end{cases}$$

On déduit de là pour ε les valeurs

$$\frac{228,64}{55,45} = 4,12 \text{ (série N)},$$

$$\frac{136,52}{34,94} = 3,91 \text{ (série O)},$$

lesquelles diffèrent peu de leur moyenne

$$(6)\qquad \varepsilon = 4.$$

Par suite, la formule (2) devient

$$(7)\qquad \theta = 4t\left(\frac{x_1 x_2}{X^2}\right)^{\frac{4}{3}}.$$

Formule générale pour une cascade multiple.—La formule (2) est un cas particulier d'une formule générale que l'on peut soumettre à l'expérience.

Soit un système de m batteries partielles, ayant pour surfaces respectives

$$(8)\qquad x_1, x_2, x_3, \ldots, x_m.$$

Posons

$$(9)\qquad X = x_1 + x_2 + x_3 + \ldots + x_m,$$

La batterie unique ainsi constituée produirait des étincelles de durée t. En réunissant les batteries partielles en cascade, on aurait une durée d'étincelle θ. Cherchons si la relation entre θ et t n'est pas de la forme

$$\theta = \varepsilon t \left(\frac{x_1 x_2 x_3 - x_m}{X^m} \right)^{\omega}, \tag{10}$$

ε et ω désignant des paramètres numériques.

Dans le cas particulier où $m = 2$ (cascade simple), on a

$$\varepsilon = 4 \text{ et } \omega = \frac{4}{3}.$$

Si l'on fait $m = 1$, on doit trouver $\theta = t$; on a donc alors $\varepsilon = 1$. On voit ainsi que ε est fonction de m, que ω peut en être indépendant.

En faisant

$$\begin{cases} \varepsilon = m^m \\ \omega = \dfrac{4}{3} \end{cases} \tag{11}$$

on aurait

$$\theta = m^m t \left(\frac{x_1 x_2 x_3 - x^m}{X^m} \right)^{\frac{4}{3}}, \tag{12}$$

formule qui conviendrait pour $m = 1$ et $m = 2$.

Nous avons essayé une vérification pour d'autres valeurs de m.

Cas particulier. — Supposons

$$x_1 = x_2 = \ldots = x_m, \tag{13}$$

la formule (12) deviendra

$$\theta = m^m t \left(\frac{1}{m^m} \right)^{\frac{4}{3}} = t \sqrt[3]{\frac{1}{m^m}}. \tag{14}$$

On en déduit pour

$$(15)\qquad \begin{cases} m=1 & \theta_1=t_1, \\ m=2 & \theta_2=t_2\sqrt[3]{\frac{1}{4}}, \\ m=3 & \theta_3=t_3\sqrt[3]{\frac{1}{27}}=\frac{1}{3}t_3, \\ m=4 & \theta_4=t_4\sqrt[3]{\frac{1}{256}}. \end{cases}$$

Si l'on suppose, en outre, que chaque groupe partiel soit composé de 2 jarres, les durées t_2, t_3 et t_4 dépendent de t_1, d'après les formules

$$(16)\qquad \begin{cases} t_2=t_1\,\dfrac{1-a^4}{1-a^2}, \\ t_3=t_1\,\dfrac{1-a^6}{1-a^2}, \\ t_4=t_1\,\dfrac{1-a^8}{1-a^2}. \end{cases}$$

Comme les arres sont isolées, il conviendra de donner à a la valeur

$$(17)\qquad \begin{cases} a=0,88914, \\ \log a=\bar{1},948970\,1 \end{cases}$$

que nous avons obtenue pour la série C.

Expériences du 2 août. — Voici les résultats que nous avons obtenus avec les boules de platine, écartées de 12 millimètres et une résistance du circuit de $0^m,142$, en procédant par groupes de 2 jarres réunis en cascade.

Tableau P.

m.	S.	N.	$12n$.	θ.
1	$22.1t+46.2t+32.3t = 210t$	100	541	25,88
2	$13.1t+63.2t+22.3t+2.4 = 213t$	100	549	26,05
3	$28.1t+60.2t+12.3t = 184t$	100	541	21,07
4	$70.1t+30.2t = 130t$	100	540	11,11

Les formules établies ci-dessus donnent d'autre part :

Tableau P'.

m	$\log(1-a^{2m})$	$\log\sqrt[2m]{\frac{1}{m^m}}$	$\log\theta$	θ	ÉCART avec l'observation.
1	$\bar{1},32104$	$0,00000$	$1,40043$	25,12	0,76
2	$\bar{1},57402$	$\bar{1},79931$	$1,45272$	28,36	— 2,21
3	$\bar{1},70406$	$\bar{1},52288$	$1,30637$	20,24	0,83
4	$\bar{1},78488$	$\bar{1},19725$	$1,06154$	11,52	— 0,41

Ces résultats semblent satisfaisants.

Les événements politiques ont interrompu nos recherches. Lorsque, dans le cours de 1871, nous aurions désiré compléter cette étude, l'administration de l'Observatoire nous a retiré la salle qui nous avait été prêtée. Il nous a fallu enlever nos appareils, alors que nous n'avions aucun autre laboratoire disponible. Nos travaux se sont ainsi trouvés suspendus.

RÉPONSE A LA NOTE DE M. FAVRE SUR LE CALORIMÈTRE A MERCURE;

PAR M. BERTHELOT.

Dans le présent volume des *Annales*, p. 385, M. Favre a publié des Remarques sur les critiques dont son calorimètre à mercure a été l'objet. Ces critiques ayant été émises par divers physiciens et chimistes, et dans des termes souvent très-vifs (1), je n'aurais pas cru devoir intervenir si M. Favre ne m'avait pris à partie directement. Quels que soient les égards dus à un savant qui a enrichi la Science de beaucoup d'observations intéressantes, il est cependant utile que la vérité scientifique soit établie définitivement par une discussion contradictoire. Remontons à la source du débat.

On sait que le calorimètre à eau est l'instrument classique des physiciens. En Chimie il a été employé dans les travaux de Dulong sur la chaleur d'oxydation des métaux et sur la chaleur animale (2); dans les recherches de M. Hess (1840) sur la thermoneutralité saline, sur l'hydratation des acides et des bases, et sur la chaleur dégagée dans la combinaison des acides avec les bases (3); dans les expériences de M. Andrews (4) sur l'union des acides avec les bases (1842), sur la substitution des bases les unes aux autres dans les sels dissous (1845), et sur divers autres sujets; dans les études de M. Graham (1843) sur la chaleur

(1) *Voir* les publications de MM. Thomsen et Marignac.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, p. 440, et t. VIII, p. 80; 1841 et 1843.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXV, p. 80; 3e série, t. IV, p. 221, 222 (thermoneutralité) et 290.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IV, p. 316, et t. XIV, p. 68.

dégagée lors de la formation des hydrates salins définis[1], des sels acides et des sels doubles, etc., pour ne citer que les observations les plus anciennes. MM. Favre et Silbermann l'ont également employé dans les importantes expériences qu'ils ont faites à partir de 1844 sur les chaleurs de combustion, expériences qui n'ont jamais été contestées.

C'est en 1846, si je ne me trompe, que MM. Favre et Silbermann ont parlé pour la première fois du calorimètre à mercure [2], dont la description détaillée a paru en 1852, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXVI, p. 33. Dans cette description, la seule qui fût connue du public en 1865 [3], les auteurs disent formellement (p. 44) : « La méthode que nous venons d'exposer nous met à l'abri des corrections relatives au refroidissement et au réchauffement, et abrége le temps. » Ils indiquent également que l'observation doit être faite entre le moment où le mercure intérieur s'est dilaté, sous l'influence de la chaleur développée au sein de l'appareil, et le moment où l'enveloppe commence à se dilater à son tour (p. 37). Ce sont précisément les deux points signalés dans la Leçon incriminée par M. Favre.

J'ajouterai que la détermination de la valeur fondamentale, la calorie, est déduite d'expériences données comme types (p. 42) ; or les nombres donnés varient de 0,2944 à 0,3068, c'est-à-dire de un vingt-cinquième de leur valeur absolue; par rapport à la moyenne 0,3003, l'écart est de

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VIII, p. 151 ; t. XIII, p. 188.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 1140.

(3) C'est la date de la Leçon publiée par la *Revue des Cours publics*, et citée par M. Favre. Je dois faire observer que ces Leçons sont signées, non par moi, mais par un de mes élèves, M. le Dr Bourgoin. Bien qu'elles aient été recueillies avec fidélité par ce savant distingué, je ne puis cependant, en principe, accepter la responsabilité textuelle de la rédaction, que M. Favre m'attribue par inadvertance.

un cinquantième pour les observations isolées. Tel est donc le degré moyen d'exactitude qui résulte des nombres mêmes obtenus par les auteurs à l'aide de leur instrument.

L'exactitude réelle est bien moindre. Non-seulement les chaleurs de dissolution offrent des erreurs qui peuvent s'élever à la moitié de la valeur véritable (chlorure de sodium), mais les chaleurs de combinaison des acides avec les bases sont tantôt conformes, ou à peu près, aux déterminations plus exactes qui ont été faites dans ces dernières années par divers observateurs; tantôt elles s'en écartent de un sixième à un septième environ (formation des chlorures et des azotates alcalins). Je ne parle ici que des expériences simples, d'une exécution presque instantanée et dans lesquelles les réactions effectuées au sein du calorimètre sont connues avec une certitude complète.

Voilà ce qui concerne le calorimètre à mercure et les expériences publiées de 1846 à 1852 et plus tard encore par M. Favre.

M. Favre déclare aujourd'hui qu'il accepte en partie l'exactitude des critiques faites à son premier instrument, et il décrit une nouvelle manière d'opérer, conforme à celle qu'il a exposée dans les *Comptes rendus*, le 18 septembre 1871. Cette fois, il corrige ses expériences des effets complexes dus au refroidissement ou au réchauffement. Je vais d'abord examiner les données qu'il fournit sur ce point.

D'après l'expérience citée comme type pages 392 et 393 du présent volume, et qui est relative à une réaction simple et presque instantanée (précipitation d'un sulfate par le chlorure de baryum), la marche du mercure, produite pendant ladite réaction chimique, était de $37^{mm},111$. Mais l'instrument, abandonné à lui-même dans le milieu ambiant, aurait marché, d'après M. Favre, de $16^{mm},192$ (en admettant la manière de calculer de l'auteur, qui est contestable par diverses raisons). M. Favre conclut par diffé-

rence la valeur $20^{mm},919$ et l'attribue à la réaction chimique.

Il résulte de ces chiffres que le nombre qui représente le phénomène étudié est affecté d'une *correction* (16,192) *presque égale à sa propre valeur.* Il me semble inutile d'ajouter aucune réflexion.

Examinons maintenant le degré d'exactitude de l'unité fondamentale, la calorie. Cette valeur, au lieu d'être fixe comme dans l'ancien instrument, varie d'une expérience à l'autre, suivant les masses différentes des liquides mis en réaction (p. 389), dans les limites de 0,159 à 0,139 (1), soit un septième de la valeur minima. Les physiciens apprécieront cette variation incessante de l'unité fondamentale.

L'exactitude absolue des expériences ne peut être calculée directement, la méthode employée pour mesurer la calorie n'étant point donnée. Mais en supposant le nombre 0,139 exact à une unité près du dernier ordre, en plus ou en moins, ce qui est l'hypothèse la plus favorable à l'auteur, on voit que les variations entre deux expériences isolées peuvent atteindre un soixante-dixième : nous sommes bien loin de la précision de la balance, et même de celle d'un bon thermomètre.

Je ne veux pas discuter la théorie proprement dite de l'instrument, ni la manière dont la chaleur passe successivement : 1° de l'eau contenue dans les éprouvettes au verre de ces éprouvettes; 2° puis au mercure dans lequel elles sont suspendues; 3° puis au fer qui forme le moufle; 4° puis au mercure contenu dans le grand réservoir, mercure dont on se propose de déterminer la dilatation apparente; 5° puis à l'enveloppe métallique du réservoir; 6° pour se répandre enfin et se dissiper au dehors. Cette discussion nous conduirait trop loin.

(1) Dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, M. Favre indique 0,164 et 0,139 : s'agit-il du même instrument? La différence sur le nombre maximum est de un trentième.

Mais je préfère comparer entre eux les nombres publiés par M. Favre depuis qu'il emploie son nouvel appareil. On peut en effet calculer par cette seule comparaison le degré d'exactitude des expériences de l'auteur, sans faire intervenir les expériences faites par d'autres personnes. Je vais donc calculer la différence qui existe entre la chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique par la potasse et celle de l'acide chlorhydrique par la même base, à l'aide de deux séries d'expériences indépendantes, publiées par M. Favre, en 1871 (*Comptes rendus*, t. LXXIII, p. 719 et 772). L'auteur ayant opéré dans tous les cas avec des dissolutions très-étendues, je négligerai, pour simplifier, les différences de concentration, dont l'influence est très-petite, comme l'auteur l'admet d'ailleurs et comme il serait facile de le prouver.

Première série (d'après M. Favre, p. 772).

SO^4H étendu + KO étendue dégage	+ 16,71	
HCl + KO	+ 15,48	
Différence....	+ 1,23	

Deuxième série (d'après M. Favre, p. 720).

SO^4K solide + eau.....	— 3,10	
SO^4K solide + eau renfermant HCl (1 équiv.).....	— 5,16	
Par conséquent, réaction de HCl dissous sur SO^4K dissous.....	— 2,06	— 2,06
KCl solide + eau.....	— 4,57	
KCl solide + eau renfermant SO^4H (1 équiv.).....	— 4,24	
Réaction de SO^4H dissous sur KCl dissous.....	+ 0,33	+ 0,33

En retranchant — 2,06 de + 0,33 on trouve + 2,39. Or ce nombre doit être égal à la différence des chaleurs de

neutralisation des acides sulfurique et chlorhydrique par la potasse. En effet, étant donnés ces trois corps séparés : potasse étendue, acide sulfurique étendu, acide chlorhydrique étendu, à équivalents égaux, on peut unir d'abord la potasse étendue avec l'acide sulfurique étendu, puis faire agir l'acide chlorhydrique étendu sur la liqueur; ou bien unir d'abord la potasse avec l'acide chlorhydrique, puis faire agir l'acide sulfurique étendu sur la liqueur. La somme des deux effets thermiques réalisés dans chacune de ces deux séries d'opérations est nécessairement identique, le point de départ étant le même, ainsi que le point d'arrivée,

$SO^4H + KO$ dégage	a	$HCl + KO$	a'
$SO^4K + HCl$ »	b	$KCl + SO^4H$	b'
	$a + b$		$a' + b'$;

donc

$$a - a' = b' - b.$$

Or, d'après la première série, $a - a'$ est égal à + 1,23
d'après la deuxième série, $b' - b$ est égal à + 2,39
Erreur des expériences..... + 1,16

Cette erreur porte sur des nombres compris entre 16,71 et 3,10. J'ajouterai qu'elle ne se distribue pas proportionnellement sur toutes les expériences; elle porte presque entièrement sur la chaleur de saturation de l'acide chlorhydrique par la potasse, si l'on admet comme exactes les expériences de M. Thomsen et les miennes; mais je ne veux point insister sur cet ordre de comparaison.

Je signalerai cependant encore quelques autres chiffres de M. Favre, choisis entre un grand nombre qui donneraient lieu à des écarts analogues, mais que je supprime pour abréger la discussion. D'après l'auteur

SO^4K solide + eau (193 HO) absorbe — 3,10
SO^4K solide + eau renfermant 1,66 KO — 2,45
Différence..... — 0,65

La différence (prise avec le signe contraire) indique que la potasse exercerait une action propre sur le sulfate de potasse : + 0,65 mesurerait cette action en opérant avec les dissolutions des deux corps. Cette quantité est considérable et répond à une élévation thermométrique d'un tiers de degré environ. Or il est facile de faire l'expérience, même sans calorimètre, à l'aide seulement d'un thermomètre sensible, en mélangeant les deux dissolutions prises sous le volume d'un demi-litre, et amenées d'avance à une température tout à fait identique : la variation observée ne dépasse pas un cinquantième de degré. Le nombre 0,65 représente donc la somme des erreurs commises dans les deux expériences de M. Favre, soit un quart à un cinquième de la valeur numérique de chaque expérience isolée, un huitième de leurs valeurs réunies.

Tels sont les faits et les raisonnements sur lesquels reposent les critiques que j'ai cru devoir adresser à l'instrument de M. Favre, critiques exprimées toujours, je n'ai pas besoin de le dire, avec la bienveillance que l'on se doit entre savants et que les travaux et la personne de M. Favre méritent autant et plus qu'aucun autre.

ÉTUDE SUR LES TERRES MANGEABLES DE LA LAPONIE ET DE LA PERSE DU SUD [1];

PAR M. C. SCHMIDT.

I. La première de ces terres provient du village de Ponoï, situé à l'embouchure du fleuve du même nom, à 67° 5′ nord Br. et 42° 12′ à l'est L. Greenw., sur la côte nord-ouest de la mer Blanche et la presqu'île de Kola (cap Orlow). C'est

[1] *Bulletin de l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg*, t. XVI, n° 3, p. 203.

une sorte de poudre blanche légère et semblable à du talc. On l'emploie dans ce pays mêlée à la pâte avec laquelle on fait le pain. Il en existe une couche importante de 2 à 3 pieds d'épaisseur sous le sable et l'argile du fleuve Atsche-Rjeka, qui se jette à gauche dans le cours du Ponoï.

Cette *terre mangeable* est un silicate de potasse finement broyé. Examinée avec un grossissement de 200 ou 300 fois, elle montre des écailles blanches de 0,02 à 0,06 millimètres, sans forme cristalline définie. Chauffées sous le microscope, en présence de l'acide sulfurique ou de l'acide hydrochlorique, ces écailles sont à peine diminuées.

L'analyse faite par l'acide fluorhydrique donne :

100 *parties de poudre séchée à l'air :*

		Oxygène.
Eau enlevée à 100 degrés.....	0,260	»
Eau enlevée au rouge pâle....	0,835	0,742
Alumine.....	40,797	19,049
Peroxyde de fer.....	0,310	0,093
Magnésie.....	0,618	0,247
Chaux.....	traces	traces
Soude.....	1,829	0,471
Potasse.....	9,845	1,671
Silice, traces de fluor et perte..	45,506	24,109

Proportion d'oxygène :

MO	M_2O_3	SiO_2	HO
2,389	19,142	24,109	0,742
1	8,01	10,09	0,31

Ce silicate provient, sans doute, d'un schiste dont les détritus se réduisent en poussière légère, que la fonte des neiges ou les pluies amènent dans la vallée de Atsche-Rjeka où elle se dépose comme les couches de kaolin de Saint-Austelle et de Saint-Yrieix.

Il serait intéressant de remonter jusqu'à la source du Ponoï pour retrouver la roche mère d'où provient cette

terre mangeable, laquelle, du reste, ne joue dans l'alimentation qu'un rôle entièrement passif et qui remplit les intestins de ceux qui en mangent sans leur fournir aucune substance assimilable.

II. Le second échantillon de terre mangeable, connue sous le nom de *G'hel i G'iveh*, provient de Kirman, à 5,000 pieds au-dessus de *Salysteppe*, dans la Perse du Sud. Il est sous forme de blocs blancs, tachés de gris, irréguliers et variant de grosseur, depuis celle d'une noix jusqu'à celle d'une pomme. Dans l'eau, cette terre forme un limon blanchâtre impalpable. Elle est soluble dans l'acide hydrochlorique étendu et dans l'acide nitrique, et même dans l'acide acétique à 10 pour 100 et chaud. La dissolution a lieu avec un fort développement d'acide carbonique et laisse un faible résidu de silice.

Cette terre est employée à Kirman à différents usages culinaires et mêlée aux aliments sous diverses formes. L'analyse a donné :

100 *parties de blocs de G'hel i G'iveh séchés à l'air.*

Acide carbonique	45,723
Chlore	2,147
Acide phosphorique	0,165
Magnésie	32,792
Chaux	13,235
Sodium à l'état de chlorure	1,395
Soude	0,478
Peroxyde de fer	0,092
Alumine	0,227
Silice	0,765
Eau dosée après dessiccation à 120 degrés	1,558
Eau hygroscopique	1,422
	100,000

Si l'on groupe ces éléments, on a

Carbonate de magnésie.....	66,963
Carbonate de chaux.....	23,634
Chlorure de sodium.....	3,542
Sulfate de soude.....	0,598
Hydrate de magnésie.....	1,311
Oxyde de fer.....	0,092
Argile.....	0,227
Silice.....	0,965
Eau.....	1,153
Eau hygroscopique.....	1,422
	100,000

Cette substance est, sans doute, charriée par les ruisseaux des steppes et les eaux du printemps, qui amènent le chlorure de magnésium et le chlorure de calcium, tandis que le fleuve amène le carbonate de soude, etc.

Cette terre mangeable joue, dans le régime, le même rôle que la *magnesia alba.*

Au point de vue géologique, il est important de remarquer que dans la composition du G'hel i G'iveh il n'entre pas de *dolomie normale*, mais un assemblage purement mécanique de carbonate de magnésie avec du carbonate de chaux et un peu d'hydrate de magnésie. Cette terre se dissout dans l'acide acétique à 10 pour 100 sans laisser de dépôt de dolomie; elle n'en contient donc pas. Si l'on met le G'hel i G'iveh en contact avec de l'eau légèrement chargée d'acide carbonique, le carbonate de magnésie se dissout, mais il en reste une portion très-petite, comparativement à la quantité relativement considérable de carbonate de chaux et de silice qui ne se dissout pas.

1,0583 grammes de G'hel i G'iveh séché à l'air fut mis en bouillie avec $1^{lit},5$ d'eau; on y fit passer de l'acide carbonique sous la pression ordinaire pendant 10 heures. Au bout de vingt-quatre heures le dépôt remplissait aux

trois quarts deux flacons d'un litre plein d'acide carbonique.

15gr,0583 de G'hel 1 G'lveh et 1lit,5 d'eau et d'acide carbonique.	Dans l'eau et l'acide carbonique		Sur 100 grammes de G'hel 1 G'lveh dans 1417 litres d'eau et d'acide carbonique		Sur 100 parties Ca O, Mg O Ca O CO² ou Mg O CO²	
	dissous.	non dissous.	dissous.	resté insoluble.	dissous.	resté insoluble.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Ca.....	0,0978	0,0423	9,24	4,00	69,8	30,2
MgO.....	0,2711	0,0759	25,62	7,17	78,1	21,9
CaO, CO².....	"	"	16,50	7,14	69,8	30,2
MgO, CO².....	"	"	53,79	15,06	78,1	21,9
NaCl, NaOSO³ et NaOCO²	"	"	4,43	"	"	"
Fe²O³, Al²O³, SiO².....	"	"	"	1,08	"	"

En délayant la bouillie avec de l'eau chargée d'acide carbonique, il se forme d'abord une couche de cristaux de carbonate de chaux, puis de carbonate de magnésie. Le mélange séché se dissout entièrement dans l'acide acétique à 10 pour 100, et ne contient, par conséquent, pas de dolomie.

SUR LA SURSATURATION DES SOLUTIONS DE LACTATE DE CALCIUM ET DE LACTATE DE ZINC;

PAR M. L.-C. DE COPPET (1).

La solution concentrée de lactate de calcium

$$C^6H^{10}CaO^6, 5H^2O,$$

faite à chaud puis refroidie, ne dépose pas immédiatement

(1) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Frankland, à Londres.

tout l'excès de sel correspondant à l'abaissement de température; cet excès ne se précipite, au contraire, que *peu à peu* et *très-lentement* (1).

J'ai trouvé que la solution de lactate de zinc

$$C^6H^{10}ZnO^6, 3H^2O$$

a la même propriété.

Les expériences suivantes donneront une idée du degré de sursaturation auquel ces solutions sont sujettes, et en feront comprendre la nature, sous beaucoup de rapports très-différente de celle des solutions de sels inorganiques, tels que le sulfate de soude.

I. Une solution de lactate de calcium, préparée à chaud et refroidie à la température ordinaire, a été versée en parties égales dans cinq fioles de mêmes dimensions. A la première, j'ai ajouté du lactate de calcium en poudre fine; à la deuxième, de la poudre de lycopode; à la troisième, du verre pulvérisé; à la quatrième, des filaments de coton; à la cinquième, je n'ai rien ajouté. Toutes ces fioles ont été bien bouchées et agitées de temps en temps.

Au bout de deux heures, la solution dans laquelle j'avais mis du lactate de calcium solide était presque entièrement prise; elle avait l'aspect et la consistance de crème fouettée.

Dans les quatre autres fioles je n'ai pas aperçu de précipitation avant le lendemain matin. Il y avait alors, dans toutes, un petit dépôt de sel à peu près égal.

II. Une solution assez concentrée de lactate de calcium a été divisée en deux parties égales : l'une a été enfermée dans un tube scellé presque entièrement privé d'air; l'autre, dans une fiole légèrement bouchée. Le tube et la fiole ont été agités de temps en temps.

Douze heures après, la précipitation avait déjà commencé dans la fiole, et dans deux jours la solution s'était complé-

(1) C'est, je crois, M. Wislicenus qui le premier a fait cette observation.

tement figée. Dans le tube, la coagulation ne commença que plusieurs jours plus tard, et ne fut complète que quatre jours après son commencement.

Cette expérience, répétée avec des solutions de concentration différente, a toujours donné le même résultat, c'est-à-dire que la coagulation a toujours eu lieu beaucoup plus tôt dans la fiole simplement bouchée que dans le tube privé d'air et hermétiquement fermé.

III. Le 30 *novembre,* deux tubes remplis aux trois quarts d'une solution chaude peu concentrée de lactate de calcium, puis étirés à une extrémité en tubes effilés de 20 centimètres de longueur et de moins de 1 millimètre de diamètre intérieur, ont été placés dans une cave dont la température (observée au moyen de thermomètres maxima et minima) a oscillé pendant toute la durée de l'expérience entre les limites extrêmes de + 5°, 2 et + 14 degrés C. La pointe effilée d'un de ces tubes a été fondue à la lampe, de façon à le fermer hermétiquement. La solution dans l'autre tube était en communication avec l'atmosphère par la partie effilée restée ouverte. Sous tous les autres rapports, les deux tubes étaient parfaitement semblables. Dans le tube ouvert, disposé comme il a été dit, il ne pouvait y avoir d'évaporation sensible, d'autant plus que la cave dans laquelle il se trouvait était très-humide.

Le 5 *février,* la solution dans l'un et dans l'autre tube était encore parfaitement claire.

Le 23 *février*, la partie supérieure du liquide dans le tube ouvert était trouble, et, en deux endroits sur les parois, il s'était formé des cristaux en aiguilles fines.

Le 30 *mars,* la quantité de sel déposé dans le tube ouvert avait considérablement augmenté.

Le 15 *avril,* le dépôt de sel dans le tube ouvert avait encore augmenté.

Le 19 *mai,* il y avait encore peut-être quelque augmentation dans la quantité de sel déposé dans le tube ouvert;

mais, dans le tube fermé, la solution était aussi claire et aussi transparente que lors du commencement de l'expérience, presque six mois auparavant.

IV. Plusieurs tubes remplis de solutions de lactate de calcium de concentration différente ont été privés d'air aussi complétement que possible et scellés à la lampe. Ces tubes ont été entièrement plongés dans un bain d'huile dont la température a été maintenue pendant six heures entre 140 et 150 degrés centigrades, puis abandonnés au refroidissement.

Dans tous, la déposition de sel a eu lieu au bout d'un temps plus ou moins long, la solution la plus concentrée se figeant la première, puis les autres dans l'ordre de leur concentration.

V. Le 14 *novembre* au soir, j'ai placé dans la cave deux fioles contenant : l'une, une solution bouillante de lactate de zinc, qui déposa du sel en quantité considérable en se refroidissant; l'autre, du lactate de zinc en poudre fine, sur laquelle j'ai versé de l'eau de la température de l'air ambiant. Les deux fioles ont été fréquemment agitées (en général au moins deux fois par jour), et de temps en temps la liqueur filtrée de l'une ou de l'autre fiole a été soumise à l'analyse. Depuis le commencement jusqu'à la fin de l'expérience la température de la cave a oscillé entre les limites extrêmes de $+5°,2$ et $+10°,7$ centigrades. La variation diurne n'a jamais atteint 2 degrés.

Le tableau suivant résume les résultats de ces observations.

DATES DES ANALYSES.	TEMPÉRATURE des solutions.	QUANTITÉ D'EAU pour 1 de lactate de zinc anhydre dans la solution préparée	
		à chaud.	à froid.
15 novembre.....	7,8 C°	40,5	—
16 »	7,2	—	106
18 »	8,2	64,5	98
19 »	8,4	—	93
20 »	7,2	76	93
23 »	9,4	85	91
25 »	8,4	86,5	92
27 »	8,7	90	92
1er décembre.....	8,1	91	92
5 »	10,5	88,5	89
4 janvier.....	7,8	93	92,5
8 »	9,1	92	91

On voit que le 1er décembre les deux solutions avaient sensiblement la même composition. J'ai cependant continué l'expérience jusqu'au 8 janvier pour savoir si, par hasard, la solution préparée à chaud continuerait encore à déposer du sel.

De l'ensemble de mes expériences, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

La présence de lactate de calcium solide, dans la solution sursaturée de ce sel, paraît beaucoup accélérer la précipitation de l'excès de sel en solution (expérience I). Cependant, il ne se produit jamais de précipitation subite et presque complète de cet excès, semblable à celle qu'occasionne le contact d'une parcelle de Na^2SO^4, $10H^2O$ dans la solution sursaturée de sulfate de soude.

L'air atmosphérique, ou quelque chose qu'il contient, joue sûrement un rôle dans la solidification de la solution sursaturée de lactate de calcium. La solution sursaturée abandonne plus facilement son excès de sel lorsqu'elle est en communication plus ou moins libre avec l'air atmosphé-

rique que lorsqu'elle est contenue dans un vase hermétiquement fermé (expériences II et III).

D'après les données de plusieurs savants, la solution sursaturée de sulfate de soude contenue dans un vase hermétiquement fermé, dont toutes les parties ont été chauffées pendant un temps suffisant à une température supérieure à 33 degrés centigrades, peut se conserver indéfiniment à l'état sursaturé à la température ordinaire de l'atmosphère. Je n'ai trouvé rien d'analogue pour la solution sursaturée de lactate de calcium. Toujours, au bout d'un temps plus ou moins long, la précipitation de l'excès de sel a commencé (expérience IV).

La solubilité normale du lactate de zinc à 10 degrés centigrades doit être, à peu près, 1 partie de sel anhydre $C^6H^{10}ZnO^6$ pour 90 parties d'eau (expérience V).

SUR LA CONGÉLATION DE L'EAU;

PAR M. BOUSSINGAULT.

La force avec laquelle l'eau tend à se dilater pendant la congélation est considérable, puisqu'elle doit être égale à la pression qu'il faudrait exercer sur un morceau de glace pour en diminuer le volume de 0,08 (1); aussi cette force d'expansion est-elle capable de briser les enveloppes les plus résistantes; c'est ce qu'on a constaté depuis longtemps. Les Académiciens de Florence, en exposant à un froid intense une sphère de cuivre remplie d'eau, en déterminèrent la rupture, bien que l'épaisseur du métal fût

(1) La densité de la glace étant 0,92.

de $\frac{67}{100}$ de pouce (1). Huyghens, en 1667, fit éclater en deux endroits, par l'effet de la congélation de l'eau, un canon de fer ayant *un doigt* d'épaisseur (2).

Ces expériences sont devenues classiques. J'ai pensé qu'il y aurait un certain intérêt à les reproduire, en essayant de faire congeler l'eau dans un cylindre d'un métal doué d'une ténacité bien supérieure à celle du fer; un canon d'acier, par exemple, supportant, même pour de faibles épaisseurs de parois, une pression de plusieurs centaines d'atmosphères, dans les épreuves réglementaires que l'artillerie fait subir aux canons de fusils. En supposant que l'acier offrît une résistance suffisante, on devait alors constater si, conformément à la prévision théorique, l'eau enfermée dans le canon conserverait l'état liquide, malgré l'abaissement de la température, et cela par suite de l'obstacle opposé à la dilatation qui accompagne son refroidissement à partir de $+4^{\circ},1$.

Un cylindre d'acier fondu et forgé de 46 centimètres a été foré jusqu'à une profondeur de 24 centimètres.

Le diamètre intérieur était de $1^{c},3$; l'épaisseur des parois, 8 millimètres.

Le bas du canon, en acien plein, avait une forme hexagonale, afin de pouvoir être saisi dans la mâchoire d'un étau.

Le haut du canon, à partir de l'ouverture, portait un pas de vis sur lequel s'ajustait, comme un écrou, une pièce d'acier évidée, au fond de laquelle, pour assurer la ferme-

(1) *Saggi di naturali esperienze fatte nell' Accademia del Cimento*, terza edizione fiorentina, p. 84. Le métal dont était formé l'appareil employé par les Académiciens de Florence est désigné sous le nom d'*ottone*. La sphère était par conséquent en cuivre jaune ou en laiton.

(2) *Tubus ferreus, cujus crassities erat unus digitis, aquâ impletus et rite occlusus fuit; post* 12 *horas duobus in locis scissus est.* (Du Hamel, *Acad. reg.*, lib. I, § 2, cap. 1.)

ture, on plaçait une forte rondelle de plomb. Une bille d'acier, placée dans l'intérieur, devait indiquer par sa mobilité ou par son immobilité si l'eau contenue dans le canon était ou non solidifiée.

La capacité du canon était d'environ 55 centimètres cubes.

I. *Le* 26 *décembre* 1870, le canon d'acier, préalablement refroidi à + 4 degrés, a été rempli avec de l'eau distillée non bouillie, également à + 4 degrés. Après l'avoir fermé, en vissant le couvercle à l'aide d'une clef à levier (c'est la partie la plus difficile de l'expérience), en retournant le canon, on entendait très-distinctement le tintement métallique produit par la chute de la bille d'acier.

A 9 heures du matin, l'appareil fut exposé sur une terrasse ; la température de l'air était de — 13 degrés. A midi (température — 12 degrés), on put s'assurer par le mouvement de la bille que l'eau était restée liquide. Jusqu'au soir l'air se maintint à — 9 degrés. L'eau conserva sa fluidité.

Le 27 *décembre,* à 8 heures du matin, le thermomètre marquait — 24 degrés ; la mobilité de la bille d'acier prouva que l'eau avait échappé à la congélation.

Le 30 *décembre,* on procéda à l'ouverture du canon, la température étant de — 10 degrés. A peine eut-on commencé à dévisser le couvercle, que l'on vit surgir une légère végétation de givre. L'eau gela instantanément, aussitôt que la pression qu'elle supportait fut supprimée. En chauffant le canon de manière à détruire l'adhérence, on en retira un cylindre de glace d'une grande transparence. Dans l'axe de ce cylindre, il y avait une rangée de très-petites bulles d'air.

Le 2 *janvier* 1871, au soir, le canon fut rempli d'eau à + 4°,2 et exposé sur la terrasse à un froid de — 13 degrés.

Le 3 *janvier,* au matin, la température étant de — 18 de-

grés, l'eau n'était pas congelée; la bille d'acier se mouvait en toute liberté.

A 11 heures, le couvercle du canon fut dévissé, l'air étant à — 10 degrés. La congélation eut lieu immédiatement; comme dans la première expérience, quelques petites bulles de gaz étaient disposées dans l'axe du cylindre de glace. Ainsi, dans un canon d'acier fondu, à paroi assez épaisse pour être considéré comme inextensible, l'eau introduite à + 4 degrés a, pendant plusieurs jours, conservé l'état liquide à de très-basses températures. La congélation a eu lieu aussitôt qu'on eut supprimé, en ouvrant le canon, l'obstacle qui s'opposait à la dilatation de l'eau refroidie.

C'est la confirmation de l'opinion émise par Charles Hutton, en discutant les expériences faites à Québec par le major Edwards Williams, sur la rupture des bombes remplies d'eau et exposées au froid : que si la résistance des parois du vase excédait la force expansive développée pendant l'acte de la congélation, cette résistance deviendrait un obstacle à la formation de la glace et que l'eau resterait liquide, à la plus basse température (1).

(1) From the ingenious experiments, we may draw several conclusions. As First, we hence observe the amazing force of the expansion of the ice, or the water, in the act of freezing; which is sufficient to overcome perhaps any resistance whatewer; and the consequence seems to be, either that the water will freeze, and, by expanding, burst the containing body, be it ever so thick and strong; or else, if the resistance of the containing body exceed the expansive force of ice, or of the water in the act of freezing, then, by preventing the expansion, it will prevent the freezing, and the water will remain fluid, whatever the degree of cold may be. (*Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, vol. II, p. 27.)

DES PHÉNOMÈNES PHYSIQUES QUI ACCOMPAGNENT LA RUPTURE, PAR LA CONGÉLATION DE L'EAU, DES PROJECTILES CREUX DE DIVERS CALIBRES (1);

PAR MM. CH. MARTINS ET G. CHANCEL,
Professeurs à l'École de Médecine et à la Faculté des Sciences de Montpellier.

La glace surnageant à l'eau, Galilée en avait conclu que celle-ci devait se dilater en se solidifiant (2). Les Académiciens de Florence voulurent vérifier cet énoncé par des expériences variées et concluantes. Ils constatèrent d'abord que l'eau, en se congelant, brise les vases en métal ou en verre qu'elle remplit exactement; ils remarquèrent aussi(3), dans leur première expérience, que l'eau ne se solidifiait pas en entier, mais seulement à la périphérie. Cherchant à mesurer la dilatation de l'eau passant à l'état solide, ils procédèrent de deux manières. D'abord, en mettant une certaine quantité d'eau dans un tube gradué et en la faisant geler, ils constatèrent (4) que les volumes de l'eau liquide et de l'eau solide étaient entre eux :: 8 : 9, rapport qui n'est pas très-éloigné de ceux qu'on a trouvés depuis, eu égard à la méthode qui a servi à l'établir. En pesant un volume d'eau déterminé et pesant ensuite un second volume d'eau égal à celui de la glace résultant de la congélation du premier, ils trouvèrent (5) le rapport 25 à $28\frac{1}{2}$, qui est sensiblement d'accord avec le premier.

(1) Communiqué en extrait à l'Académie des Sciences de Paris le 30 mai 1870.

(2) *Discorso intorno alle cose che stanno in su' l'acqua e che in quella si muovono.* (Opere di Galileo Galilei, 1728, t. I, p. 225.)

(3) *Saggi di naturali esperienze fatte nell' Accademia del Cimento;* seconda edizione; 1691, p. 133.

(4) *Loco citato,* p. 144.

(5) *Loco citato,* p. 146.

On cite rarement les expériences des Académiciens de Florence, quoiqu'ils aient les premiers étudié sérieusement la question de solidification des liquides; mais tous les Traités de Physique mentionnent, à propos de l'augmentation du volume de l'eau passant à l'état de glace, la rupture des bombes que le major Edwards Williams fit éclater par ce moyen à Québec en décembre 1784 et janvier 1785. Une relation de ces expériences fut envoyée par lui à Charles Hutton, professeur de mathématiques à Woolwich; celui-ci les fit connaître à John Robinson, secrétaire de la Société royale d'Édimbourg, qui les communiqua à cette Société (1), le 7 novembre 1786. Les bombes avaient un diamètre extérieur de 12,8 pouces anglais ou $0^m,32$, sur une épaisseur moyenne de fonte de 38 millimètres. Avant l'expérience, elles étaient bouchées par un bouchon en fer retenu par des étriers métalliques fixés à l'intérieur. Pendant ces essais, au nombre de huit, le thermomètre à l'air libre se tenait en moyenne à 24 degrés C. au-dessous de zéro, et il oscilla de — 19 degrés à — 28 degrés. Dans sept expériences le bouchon fut projeté à une grande distance, qui cependant ne dépassa pas 125 mètres : sa projection était immédiatement suivie de la sortie d'un cylindre de glace d'une longueur variant de $0^m,057$ à $0^m,216$. Une seule fois, le 4 janvier, par une température de — 24 degrés, la bombe creva (2), se sépara en deux moitiés, et immédiatement deux lames de glace, ayant une épaisseur maximum de 4 centimètres, firent saillie, *semblables à deux nageoires* entre les deux fragments. Le

(1) *Transactions of the royal Society of Edinburgh*, t. II, p. 23; 1790.

(2) C'est la traduction du mot anglais *burst*, synonyme de l'allemand *bersten*, qui tous deux veulent dire crever. Plusieurs auteurs ont compris que la bombe s'était fendue sans que les fragments se soient séparés; dans ce cas le texte porterait le mot *splitt*. D'ailleurs, sous l'effort de la glace ou de la poudre, un projectile creux en fonte se brise mais ne se fend pas.

bouchon lui-même avait cédé en partie, et, malgré les bandes métalliques destinées à le retenir, il avait été chassé hors de la lumière et faisait saillie de 2 centimètres de plus qu'avant la rupture.

Charles Hutton (1) conclut judicieusement de ces expériences qu'en s'opposant à l'expansion de l'eau passant à l'état de glace, la résistance des parois de la bombe doit maintenir une portion de l'eau à l'état liquide, quelle que soit l'intensité du froid extérieur. Comparant ensuite le volume approximatif du plus long cylindre de glace faisant saillie au dehors avec le volume de la sphère intérieure, le même savant en conclut que l'eau passant à l'état de glace se dilate de $\frac{1}{17}$ à $\frac{1}{18}$. Des expériences plus récentes et plus précises ont élevé ce nombre à $\frac{1}{11}$; en d'autres termes, on sait maintenant, grâce aux résultats bien concordants de MM. Brünner (2), Plücker et Geissler (3) et de Dufour (4), que la densité moyenne de la glace à zéro est de 0,918.

Les expériences du major Williams ont été répétées par Muncke (5) à Milchelstadt. Il fit éclater de vieilles bombes de 49 centimètres de diamètre extérieur et de 64 millimètres d'épaisseur de fonte, par un froid de — 20 degrés C., et vit des fragments de 75 kilogrammes projetés à la distance de dix pas. Il estime la force de rupture à 132000 kilogrammes.

Ayant eu quelques projectiles creux à notre disposition, nous avons voulu refaire cette expérience, afin d'observer plus exactement qu'on ne l'a fait jusqu'ici les phénomènes

(1) *Remarks on the preceding extract.* (*Transactions of the royal Society of Edinburgh*, t. II, p. 27.)

(2) *Poggendorff's Annalen*, t. LXIV, p. 113; 1845.

(3) *Poggendorff's Annalen*, t. LXXXVI, p. 328; 1852.

(4) *Recherches sur la densité de la glace*, premier Mémoire. (*Archives des Sciences de la Bibliothèque universelle*, t. VIII, p. 89; 1860; et deuxième Mémoire, nouvelle période, t. XIV, p. 5; 1862.

(5) GEHLER's *Physikalisches Wœrterbuch*; art. *Eis*.

qui l'accompagnent. Nous avons d'abord opéré sur deux grosses bombes de $0^m,32$ de diamètre et de 39 millimètres d'épaisseur moyenne de fonte. Après avoir été remplie d'eau et fermée par un bouchon de bois légèrement conique enfoncé à coup de maillet et chargé d'une grosse pierre, la première fut exposée en plein air pendant la nuit du 3 janvier 1868. Le thermomètre descendit à $-11°,0$ C. Le bouchon fut expulsé, la pierre renversée, et le lendemain un cylindre de glace faisait saillie par l'orifice : il fut enlevé, et la glace intérieure ayant un peu fondu pendant la journée, sous l'influence de rayons solaires, on ajouta de l'eau pour remplir de nouveau la bombe. Le bouchon fut replacé et chargé. Dans la nuit, le thermomètre descendit à $-6°,0$, et le bouchon fut de nouveau chassé par l'issue d'un cône de glace. Le soir du 4 janvier, on remit de l'eau, on boucha avec un nouveau cylindre de bois sec qu'on enfonça avec force, et on plaça dessus une grosse pierre de taille. La nuit, le thermomètre descendit à $-10°,3$. Le lendemain matin, un bruit sourd se fit entendre, et la bombe se sépara en deux hémisphères, suivant un grand cercle passant par l'orifice. La couche de glace grise, rayonnée, avait une épaisseur moyenne de 60 millimètres, ce qui donne 122 millimètres pour le diamètre de la sphère d'eau restée à l'état liquide. Calculant la force de rupture d'après les formules données par le général Morin [1], on trouve qu'elle était égale à 1 228 atmosphères, correspondant à 257000 kilogrammes de pression sur un grand cercle de la sphère.

Voulant renouveler l'expérience, nous profitâmes d'une chute de neige, le 20 janvier 1870. L'orifice d'une bombe de même calibre fut taraudé; nous la remplîmes d'eau à une température voisine de $+4$ degrés C., et on vissa sur l'orifice une vis munie à sa partie supérieure d'un anneau

(1) *Leçons de Mécanique pratique;* Résistance des matériaux, p. 28.

et d'un disque en fer qui s'appliquait exactement sur la courbure de la bombe. Une rondelle de plomb placée entre le disque et la bombe complétait la fermeture. La vis fut fortement serrée, le plomb rabattu sur les bords du disque, et la bombe placée dans un mélange intime de deux parties en poids de neige et une partie de sel marin. La température du mélange était à — 20 degrés. Au bout de six heures, la bombe se rompit, mais non suivant un arc de grand cercle. Une calotte sphérique, située du côté opposé à l'orifice et ayant $0^m,19$ de diamètre à la base, se sépara du reste de la sphère. La couche de glace mamelonnée, ayant 2 à 3 centimètres d'épaisseur, circonscrivait une cavité ellipsoïde et irrégulière.

D'après les formules du général Morin, la force de rupture devait être la même que dans la bombe précédente; mais la fonte présentait des points de moindre résistance qui ont déterminé la séparation d'une calotte au lieu de l'éclatement normal, suivant un grand cercle passant par l'orifice.

Pour faciliter l'expérience, nous choisîmes, le 27 janvier, une bombe de 22 centimètres de diamètre extérieur, 26 millimètres d'épaisseur de fonte, et par conséquent de 2610 centimètres cubes de capacité intérieure. Remplie d'eau à 4 degrés et bouchée comme la bombe précédente, elle fut placée dans un mélange réfrigérant de neige et de sel dont la température se maintint à — 21 degrés. Au bout d'une heure et demie, elle éclata à peu près suivant un grand cercle passant par l'orifice, et se sépara en deux fragments inégaux.

Nous reconnûmes que la couche de glace avait une épaisseur uniforme de 10 millimètres; le diamètre intérieur de la sphère creuse de glace était donc de 150 millimètres, et le volume de la sphère d'eau liquide de 1 796 centimètres cubes; le volume de la glace s'élevait à 814 centimètres cubes. D'après les formules du général Morin, la

pression sur la surface d'un grand cercle qui a déterminé la rupture était de 290000 kilogrammes.

La régularité et l'épaisseur uniforme de la couche de glace qui tapissait l'intérieur de la bombe nous permettent de calculer directement cette force, sans avoir recours à des données étrangères à l'expérience elle-même.

En effet, la capacité intérieure de la bombe entièrement remplie d'eau non comprimée était de 2610 centimètres cubes. Après la rupture, cette sphère se décomposait en une sphère de 1796 centimètres cubes d'eau liquide, et une couche de glace ayant 814 centimètres cubes de volume. Mais, en se congelant, l'eau s'est dilatée. Le volume des 814 centimètres cubes d'eau devenant glace a augmenté de $\frac{1}{11}$, ou de 74 centimètres cubes. La masse intérieure a donc été soumise à une pression équivalente à cette augmentation de volume qui, dans un espace libre, aurait porté le volume total de l'eau et de la glace réunies de 2610 centimètres cubes, volume intérieur de la bombe, à 2684. La sphère liquide de 1796 centimètres cubes d'eau a donc subi une diminution de $\frac{74}{1796}$ ou $\frac{1}{24}$ environ de son volume. Or, l'eau se comprimant de 50 millionièmes par atmosphère (1), on trouve que la pression qui a déterminé la rupture de notre bombe était de 912 atmosphères.

Dans ce calcul, nous avons supposé l'eau seule compressible. La glace, en effet, l'est probablement très-peu, et son coefficient de compressibilité n'est pas connu. Mais si nous supposons la glace compacte et privée d'air aussi compressible que l'eau, nous trouvons que la force qui a fait éclater la bombe se réduit à 550 atmosphères, ou 128000 kilogrammes agissant sur un grand cercle de la sphère. Nous pouvons donc affirmer que la force de la rupture est comprise entre 550 atmosphères, en suppo-

(1) GRASSI, *Recherches sur la compressibilité des liquides.* (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXXI, p. 437; 1851.)

sant la glace compressible comme l'eau, et 912, en la supposant incompressible. On verra, à la fin de ce Mémoire, que l'hypothèse de la compressibilité de la glace est beaucoup plus probable que la supposition contraire.

Nous avons pensé qu'il serait curieux de répéter ces expériences sur des projectiles creux plus petits que des bombes. Un autre motif nous y engageait. Quoique dans la plupart de nos essais la couche de glace ait été d'une épaisseur assez uniforme, cependant il y avait toujours quelques incertitudes sur son épaisseur moyenne, et par conséquent quelques doutes sur son volume. En effet, au moment de la rupture du projectile, l'énorme pression à laquelle l'eau est soumise dans son intérieur cessant subitement, cette eau ne s'écoule pas assez vite ni assez complétement pour qu'une certaine quantité ne se congèle pas à la surface de la couche de glace qui tapisse l'intérieur de la bombe. De petits projectiles avaient en outre l'avantage de pouvoir être pesés dans les différentes phases de l'expérience, et, leur forme n'étant pas parfaitement régulière, la capacité intérieure pouvait se déduire très-exactement du poids de l'eau qu'ils contenaient.

La grenade n° 1 avait $0^m,260$ de circonférence mesurés directement et $0^m,256$ déduits de son poids et de son volume. Vide, elle pesait, avec le bouchon, $1^k,362$; pleine d'eau à 4 degrés C., $1^k,486$, ce qui donne 124 centimètres cubes pour la capacité intérieure du projectile; $61^{mm},87$ pour son diamètre intérieur moyen, $81^{mm},49$ pour le diamètre extérieur moyen, et $9^{mm},81$ d'épaisseur de fonte.

Placée dans le mélange réfrigérant, cette grenade éclata au bout d'une heure un quart, et se sépara suivant un grand cercle passant par l'orifice, en deux fragments inégaux, dont le plus grand était complété par un fragment rompu suivant un arc de petit cercle, mais aboutissant également à l'orifice. Le tout fut immédiatement pesé après avoir été soigneusement égoutté, avec la couche de glace adhérente

à la surface interne. Les trois fragments réunis pesaient avec le bouchon $1^{k},394$, ce qui donne 32 grammes pour le poids de la glace, $2^{mm},9$ pour son épaisseur moyenne, et 92 centimètres cubes pour le volume de la sphère liquide intérieure. La force qui a déterminé la rupture est représentée par 440 atmosphères.

Une seconde grenade de même grosseur que la première avait une capacité de 125 centimètres cubes; elle se sépara en cinq fragments, dont quatre avaient emporté une portion de la circonférence de l'œil. Les pesées successives donnent $42^{gr},4$ pour le poids de la glace formée avant la rupture; 46 centimètres cubes pour son volume, et par conséquent $3^{cc},7$ pour l'accroissement en volume du contenu. Ce contenu était donc diminué par la pression de $\frac{1}{58}$, ou plus exactement de $\frac{100}{3481}$ de son volume, ce qui équivaut à une pression de 574 atmosphères. Pour la grenade précédente, nous avions trouvé 440 atmosphères. Ces différences tiennent évidemment à la ténacité de la fonte, à son manque d'homogénéité, et à des pailles qu'elle contient presque toujours.

Pour compléter et contrôler ces expériences, il nous restait à connaître la température de l'eau liquide au centre du projectile creux immédiatement avant l'explosion. On sait, en effet, que la pression abaisse le point de congélation de l'eau. Cet abaissement est de $0^{\circ},0075$ C. par atmosphère, ou de 1 degré pour 133 atmosphères. Les recherches théoriques de Sidi Carnot (1), de Clausius (2) et de James Thomson (3), et les vérifications expérimentales de Wil

(1) Sur la puissance motrice du feu, 1824.

(2) *Ueber die bewegende Kraft der Waerme.* (*Poggendorff's Annalen*, t. LXXIX, p. 386 et 500; 1850.)

(3) *Theoretical considerations on the effect of pressure in lowering the freezing point of water.* (*Transactions of the royal Society*, t. XVI; 1849.)

On recent theories and experiments on ice and its melting point. (*Report of the british Association for* 1859.)

Crystallisation and liquefaction as influenced by stresses tending to change of form in the crystals. (*Proceedings of the royal Society, december* 1861.)

liam Thomson (1), de Mousson (2), de Tyndall (3) et de Helmholtz (4) ont permis de calculer rigoureusement ce coefficient. En déterminant la température de l'eau au moment de la rupture, nous avions un moyen de contrôler les résultats numériques obtenus par l'augmentation de volume dû à la solidification d'une portion du liquide intérieur. L'exécution offrait quelques difficultés : il s'agissait, en effet, de placer un thermomètre au centre de la sphère creuse, et de le soustraire à l'énorme pression du liquide comprimé. Nous y parvînmes en adoptant la disposition suivante :

Au lieu d'employer une simple vis en bouchant la lumière, suivant le mode décrit précédemment, nous avons fait fabriquer une vis qui se prolongeait en un cylindre de même diamètre et d'une longueur égale au rayon intérieur de la bombe de $0^m,22$. Ce cylindre, de 26 millimètres de diamètre, était en fer rubané, enroulé sur lui-même comme celui des canons de fusil, afin d'offrir une résistance suffisante. Un trou fut foré dans l'axe du cylindre pour recevoir un thermomètre dont la cuvette, baignant dans du mercure, était au centre de la masse liquide, tandis que la partie graduée dépassait l'écrou qui couronnait la vis. La température initiale de l'eau préalablement déterminée, la bombe était entourée d'un mélange réfrigérant de sel et de glace, et au moyen de deux lunettes deux observateurs lisaient à distance, de cinq minutes en cinq minutes, les indications du thermomètre.

La bombe avait été remplie, comme toujours, avec de

(1) *The effect of pressure in lowering the freezing point of water experimentally demonstrated.* (*Proceedings of the royal Society of Edinburgh*, 1850.)

(2) *Sur la fusion et la solidification de l'eau.* (*Bibliothèque universelle, Archives, nouvelle période*, t. III, p. 296; 1858.)

(3) *La chaleur considérée comme un mode de mouvement;* traduction de M. l'abbé Moigno, p. 104; 1864.

(4) *Populäre wissenschaftliche Vorträge; Eis und Gletscher*, p. 131; 1865.

l'eau à la température de + 4 degrés. Mais au début de l'expérience, immédiatement avant que le projectile fût entouré par le mélange réfrigérant, la température de cette eau était à 10°,7. Dans le mélange elle descendit, en 50 minutes, à + 0°,1, et 20 minutes après elle était à — 2°,2. Sous l'influence de la formation de la glace, elle remonta brusquement à — 0°,7 pour redescendre ensuite lentement à — 2°,8 en $1^h 25^m$. Alors elle éclata, après un séjour de $2^h 35^m$ dans le mélange réfrigérant, dont la température s'était toujours maintenue au-dessous de — 19 degrés. Le projectile se brisa en trois fragments, dont deux étaient séparés par un arc de grand cercle passant par l'orifice.

Calculons d'abord la pression par l'augmentation de volume du contenu. La capacité de la bombe diminuée de celle du cylindre était de 2481 centimètres cubes; l'épaisseur moyenne de la couche de glace de 6 millimètres correspond à un volume de 551 centimètres cubes et à une augmentation de 55 centimètres cubes de glace, ce qui donne $\frac{1}{10}$ pour l'augmentation de volume du contenu, et par conséquent une pression de 433 atmosphères. — Voici maintenant les résultats auxquels nous sommes conduits par la connaissance de la température de l'eau non congelée à l'intérieur. La température de l'eau liquide était de — 2°,8 au centre de la bombe lorsque celle-ci a éclaté. Admettant, avec la plupart des physiciens, que le point de congélation est abaissé de 0°,0075 par atmosphère, nous avons un moyen de contrôler les résultats déduits de l'augmentation de volume due à la congélation d'une portion de l'eau contenue. Ce calcul par la température nous conduit à admettre une pression intérieure de 373 atmosphères, nombre qui ne diffère du précédent que de 60 atmosphères, ou de 16 pour 100 : accord très-satisfaisant quand il s'agit d'expériences où certains éléments physiques du calcul ne peuvent être tous rigoureusement déterminés, et où d'autres doivent être complétement négligés.

Pour en donner un exemple, nous citerons l'augmentation de volume de la capacité intérieure de la bombe due à la pression intérieure. M. Dellon, ingénieur des ponts et chaussées, a pu l'apprécier expérimentalement sur des conduites d'eau en fonte de 3 kilomètres de longueur, qu'il avait établies pour élever les eaux de l'Orbe jusqu'aux parties supérieures de la colline qui porte la ville de Béziers. Cette eau était comprimée à 12 atmosphères seulement; mais, en lui donnant une issue par un orifice, il a pu s'assurer que la quantité qui s'écoulait était due à deux effets qui s'ajoutaient l'un à l'autre, savoir : la compression de l'eau qui revenait à son volume ordinaire, et la rétraction des tubes en fonte dont la capacité intérieure avait été agrandie par la pression de la colonne d'eau qu'ils contenaient. Il déduit de ces observations que le rayon intérieur de nos bombes de $0^m,22$ augmente de $0,0000014$ de sa valeur par chaque atmosphère de pression intérieure, d'où il résulte que la capacité intérieure s'accroît de $0,0000042$ par atmosphère (1). D'après cela, il faut diminuer de $\frac{1}{14}$ le nombre d'atmosphères de pression que nous avons trouvé, soit par la congélation d'une portion du liquide, soit par sa température finale. En prenant la moyenne des deux résultats et en faisant cette correction, nous trouvons que la pression qui a fait éclater la bombe était égale à 376 atmosphères.

Le 19 mars 1870, nous répétâmes l'expérience sur une bombe de même calibre disposée comme la précédente. La température initiale du liquide contenu était de $8°,4$. Dès que la bombe fut entourée du mélange de sel et de glace, la température de ce liquide descendit en une demi-heure à zéro, puis elle s'abaissa lentement et régulièrement en $1^h\,35^m$ jusqu'à $-4°,2$. Alors la bombe se sépara en trois

(1) *Voyez*, pour le calcul, CHAUDEL : *Formules, Tables et renseignements pratiques*, p. 227 et 239.

fragments, et la vis fut projetée en l'air jusqu'au plafond du laboratoire. L'épaisseur de la couche de glace était d'un centimètre et son volume de 828 centimètres cubes ; mais celui de l'eau qui l'a fournie n'étant que de 753 centimètres cubes, il y avait eu augmentation de volume de 75 centimètres cubes. C'est cette augmentation de volume qui avait déterminé la rupture. La pression intérieure correspondante est de 588 atmosphères ou 136416 kilogrammes appliqués sur la surface d'un grand cercle de la sphère. — En calculant l'abaissement du point de congélation par la pression à raison de 0°,0075 par atmosphère, nous trouvons pour la température de — 4°,2 que le thermomètre marquait au moment de la rupture 559 atmosphères, résultat qui ne diffère de celui déduit du calcul par l'augmentation de volume du contenu que de 29 atmosphères seulement. Si nous retranchons de la moyenne des deux nombres $\frac{1}{15}$, pour tenir compte de l'augmentation de capacité de la sphère due à la pression intérieure du liquide, nous admettons que cette bombe a éclaté sous la pression de 535 atmosphères ou 125000 kilogrammes sur la surface du grand cercle. La formule du général Morin donne 1228 atmosphères et 290000 kilogrammes.

CONCLUSIONS.

1° La rupture des projectiles creux en fonte par la congélation d'une portion de l'eau contenue, se fait sans projection des fragments ; la portion de l'eau congelée varie de 20 à 30 pour 100 de la quantité totale.

2° Cette quantité de glace formée donne lieu à une pression qui réduit le volume total de $\frac{1}{15}$ à $\frac{1}{31}$.

3° Nos expériences fournissent le moyen de calculer directement le nombre d'atmosphères nécessaires pour déterminer la rupture des projectiles creux.

4° Ce nombre est en moyenne de 520 pour les trois

bombes de 22 centimètres et les deux grenades que nous avons étudiées plus spécialement; il paraît indépendant de la grosseur des projectiles, leur épaisseur par rapport à leur volume étant telle que leur résistance soit à peu près la même.

5° Les pressions déduites de la température de l'eau comprimée au moment de la rupture, en admettant un abaissement de 0°,0075 C. par atmosphère, donnent des résultats concordant avec ceux déduits du coefficient de compressibilité de l'eau.

6° Dans nos expériences, quel que fût le froid extérieur, la température de l'eau emprisonnée n'est pas descendue, au moment de la rupture, au-dessous de — 4°,2 C.

7° Les nombres obtenus montrent que la rupture des projectiles creux a lieu sous des pressions environ moitié moindres que celles déduites des formules du général Morin.

SYNTHÈSE DU CARBAZOL;

PAR M. GRAEBE (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Ces recherches ont pour but de donner un aperçu sur la constitution du carbazol, corps azoté dont la composition est exprimée par la formule $C^{12}H^{9}Az$. MM. Graebe et Glaser ont retiré récemment ce corps de l'anthracène brut provenant de la distillation du goudron de houille, et MM. Braun et Greiff l'ont vu se former à une haute température, en distillant de l'aniline sur de la chaux.

Les résultats obtenus par M. Berthelot dans ses synthèses

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschafft zu Berlin*, t. V, p. 376, n° 8; 1872.

pyrogénées ont suggéré à l'auteur l'idée de préparer le carbazol par l'action de la chaleur sur l'aniline. Les vapeurs de ce corps ayant été dirigées à travers un tube de porcelaine fortement incandescent, il s'est dégagé une quantité notable d'hydrogène et d'ammoniaque et l'on a pu reconnaître aussi la formation du cyanure d'ammonium.

Le produit liquide de la distillation, ayant été épuisé par l'acide chlorhydrique, a laissé un résidu d'où l'alcool a extrait du carbazol qu'on a purifié par cristallisation et par sublimation. La quantité obtenue a été relativement faible. La réaction qui donne naissance au carbazol, aux dépens des éléments de l'aniline, est exprimée par l'équation suivante

$$2\,C^6H^7Az = C^{12}H^9Az + H^2 + AzH^3.$$

L'auteur envisage le carbazol comme l'imidodiphényle

$$\begin{matrix} C^6H^4 \\ | \\ C^6H^4 \end{matrix} \!\!> AzH.$$

Ce corps ne différant de la diphénylamine $\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ C^6H^5 \\ H \end{matrix}\right\} Az$ que par deux atomes d'hydrogène, M. Graebe a été conduit à essayer une seconde synthèse du carbazol, en dirigeant la vapeur de la diphénylamine à travers des tubes de porcelaine chauffés au rouge. L'expérience a vérifié cette prévision théorique et donné un nouvel argument en faveur de la formule proposée pour le carbazol. Ce corps est neutre : si l'idée émise sur sa constitution est exacte, il ne faut point s'étonner qu'il en soit ainsi. La diphénylamine elle-même étant une base très-faible, les propriétés basiques doivent disparaître dans le carbazol, combinaison imidée où les atomes de carbone sont encore plus rapprochés que dans la diphénylamine.

TRANSFORMATION DE L'ESSENCE DE TÉRÉBENTHINE EN CYMÈNE;

PAR M. A. OPPENHEIM (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

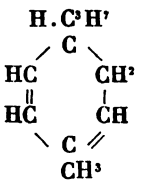
L'auteur décrit dans cette Note deux procédés propres à convertir l'essence de térébenthine $C^{10}H^{16}$ en cymène $C^{10}H^{14}$. L'un deux consiste à traiter par le brome un des dérivés de l'essence de térébenthine, la terpine

$$C^{10}H^{16}.2H^2O = C^{10}H^{16}.H^2.(OH)^2.$$

Ce corps chauffé à 50 degrés avec du brome (2 atomes pour une molécule de terpine) se convertit subitement en un corps oléagineux, dense, incolore, en même temps qu'il se sépare de l'eau. Le corps bromé est un dibromure $C^{10}H^{16}Br^2$. En perdant deux molécules d'acide bromhydrique, il donne du cymène. Pour effectuer cette séparation d'acide bromhydrique, l'auteur chauffe le dibromure pendant quelque temps avec de l'aniline en poussant la chaleur jusqu'au point d'ébullition de cette base. A la masse refroidie il ajoute de l'eau et distille ensuite dans un courant de vapeur d'eau. Il passe une huile plus légère que l'eau et dont le point d'ébullition est situé presque entièrement entre 175°,5 et 178°,5 (corrigé). C'est du cymène. Pour ne laisser aucun doute sur son identité avec le carbure connu sous ce nom, l'auteur l'a transformé en sulfocyménate de baryum $(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + 3H^2O$. Il fait remarquer que l'essence de térébenthine peut être envisagée comme de l'hydrure de cymène et il lui attribue provisoi-

(1) *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschafft zu Berlin*, t. V, p. 94, n° 3; 1872.

rement la formule



On remarquera que des trois liaisons doubles que M. Kekulé admet dans la formule classique de la benzine, l'une se trouve supprimée par le fait de l'addition des deux atomes d'hydrogène au cymène.

L'existence de deux chaînes latérales C^3H^7, CH^3 explique la transformation de l'essence de térébenthine en acide téréphtalique observée pour la première fois par M. Cailliot en 1847.

Un second procédé plus simple de convertir l'essence de térébenthine en cymène consiste à fixer directement du brome sur cet hydrocarbure ou sur l'essence de citron.

Convenablement refroidis, ces corps donnent un dibromure incolore, que l'on traite par l'aniline, comme il a été dit plus haut.

L'auteur fait remarquer que ses recherches concernant l'action du brome sur l'hydrate de terpine étaient terminées lorsque la Note de M. Barbier sur le même sujet a paru dans le *Compte rendu* du 15 janvier 1872.

SUR LA PRÉPARATION DES ALCOOLS GRAS EN PARTANT DES PREMIERS TERMES DE LA SÉRIE;

PAR M. E. LINNEMANN (1).

(Extrait par M. AD. WURTZ.)

Sous ce titre, M. Linnemann a publié une série de recherches sur les alcools de la série grasse. Il en a préparé quelques-uns par synthèse, à l'aide de méthodes déjà décrites. Il a fait connaître les propriétés d'un grand nombre de leurs dérivés.

Dans l'impossibilité où nous sommes de donner ici un aperçu complet de ce travail étendu, nous nous bornons à en extraire quelques données relatives à l'alcool propylique normal, à l'alcool butylique normal, et à l'alcool butylique de fermentation que l'auteur nomme, improprement selon nous, « isobutylique ».

I. — ALCOOL PROPYLIQUE NORMAL.

L'alcool propylique normal peut être obtenu par l'hydrogénation de l'aldéhyde propylique formée par distillation d'un mélange de propionate et de formiate de calcium. L'acide propionique lui-même ayant été préparé à l'aide du cyanure d'éthyle, c'est l'alcool ordinaire qui a servi à la synthèse de son homologue supérieur, l'alcool propylique. L'alcool ainsi obtenu par synthèse est un alcool primaire identique avec l'alcool propylique de fermentation, et que l'auteur a réussi à convertir en son isomère, l'alcool isopropylique de M. Friedel.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 15 (nouv. sér., t. LXXXV, janvier 1872; t. CLXI, p. 175, février et mars 1872; et t. CLXII, p. 1, avril 1872 (nouv. sér., t. LXXXVI).

Aldéhyde propionique.

Un mélange à équivalents égaux de propionate et de formiate de chaux a été distillé, par petites portions de 10 à 15 grammes, dans des tubes placés sur un fourneau à combustion. Avec 100 grammes d'acide propionique on a obtenu en moyenne 14 grammes d'aldéhyde propylique impur, bouillant entre 41 et 55 degrés.

Ce produit, déshydraté sur du carbonate de potasse sec, a été purifié par distillation fractionnée. L'aldéhyde propylique bout, d'après l'auteur, à 48°,77 (corrigé).

C'est un liquide incolore mobile qui s'évapore rapidement à l'air et qui exhale une odeur suffocante d'aldéhyde. Sa densité à 21 degrés est égale à 0,8074. A + 20 degrés il exige pour se dissoudre 5 fois son volume d'eau. Son analyse a donné des nombres conduisant à la formule C^3H^6O. Il se dissout en quantité notable dans une solution de bisulfite de soude. Cette solution, où il se conserve sans altération si l'on exclut l'air, l'abandonne de nouveau lorsqu'on la traite par le carbonate de soude. Le carbonate de potasse noircit le produit.

Transformation de l'aldéhyde propionique en alcool propylique. — Pour l'effectuer, on a dissous l'aldéhyde propionique dans 20 fois son volume d'eau, et l'on a traité cette liqueur, par portions de 36 centimètres cubes, avec 40 grammes d'un amalgame de sodium renfermant 5 pour 100 de sodium, en ayant soin de refroidir à 0 degré, et d'aciduler de temps en temps la liqueur alcaline à l'aide de l'acide chlorhydrique. Le liquide aqueux ayant été saturé par la potasse a été distillé jusqu'à ce que le quart eût passé; le produit de la distillation a été sursaturé par le carbonate de potasse; l'alcool séparé de la solution alcaline a été purifié par distillation fractionnée. Dans deux opérations on a recueilli entre 86 et 100 degrés une quantité d'alcool propylique

impur s'élevant à un sixième du poids de l'aldéhyde employée. En résumé, avec 100 grammes d'acide propionique on a obtenu 14 grammes d'aldéhyde propionique et 2 à 3 grammes d'alcool propylique brut. Cette méthode de préparation de l'alcool propylique normal n'est donc pas plus avantageuse que celle qui consiste à réduire l'anhydride propionique et qui a déjà été décrite (1).

L'alcool brut ainsi obtenu a été converti en iodure. Celui-ci a été purifié par des lavages à la potasse et à l'eau et distillé sur le carbonate de potasse récemment calciné; le produit de la distillation a été déshydraté par l'anhydride phosphorique, puis distillé de nouveau dans un appareil à boules muni d'un condenseur en platine. L'iodure de propyle bout à 102°,11 (corrigé). Il possède à 23 degrés la densité 1,7377. Avec cet iodure pur on a préparé le benzoate de propyle, lequel, décomposé par la potasse, a fourni l'alcool propylique normal pur.

Alcool propylique.

C'est un liquide incolore légèrement oléagineux, très-réfringent et doué d'une forte odeur alcoolique. Il est très-inflammable et brûle avec une flamme non fuligineuse, mais fortement éclairante. Il ne se solidifie pas à — 20 degrés. Il est optiquement inactif. Densité à + 15° = 0,8066. Point d'ébullition corrigé, 97°,41.

Benzoate de propyle. — Préparé par l'action de l'iodure de propyle sur le benzoate d'argent. La réaction est énergique. On la complète en chauffant à 100 degrés; on épuise ensuite avec l'éther, on lave la solution éthérée avec une solution de potasse, puis avec de l'eau et on la distille ensuite. Le benzoate de propyle passe entre 220 et 226 degrés. C'est un liquide incolore, un peu épais,

(1) LINNEMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 434.

fortement réfringent, presque inodore, mais dont la vapeur excite la toux. Il dissout une petite quantité d'eau. Densité à $+16^{\circ} = 1{,}0316$. Point d'ébullition corrigé, 229°,47.

Acétate de propyle. — Préparé par l'action de l'iodure de propyle sur l'acétate d'argent. Il convient d'employer, pour 1 molécule du premier, 2 $\frac{1}{2}$ molécules du second. On chauffe pendant 3 heures au bain-marie, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, puis on distille. Le produit de la distillation est chauffé de nouveau avec deux fois son poids d'acétate d'argent. Après une nouvelle distillation, on le lave avec une petite quantité de solution de potasse, puis à l'eau; ensuite on le déshydrate sur du carbonate de potasse sec, on le distille ; enfin on le déshydrate par l'acide phosphorique anhydre, et l'on rectifie dans l'appareil à distillation muni du condenseur en platine.

C'est un liquide incolore mobile, très-volatil, doué d'une odeur rappelant à la fois celle de l'éther acétique et celle des fruits. Il brûle avec une flamme éclairante. Il dissout à 16 degrés environ $\frac{1}{10}$ de son volume d'eau et se dissout à la même température dans 60 volumes d'eau. Agité avec son volume d'eau il forme une émulsion qui s'éclaircit difficilement. Densité à $+15^{\circ} = 0{,}8992$. Point d'ébullition corrigé, 101°,98.

Propionate de propyle. — On le prépare comme l'acétate. C'est un liquide incolore mobile, très-volatil, d'une odeur faible assez analogue d'abord à celle de l'acétate d'éthyle, et rappelant ensuite celle des poires. Densité à $+13^{\circ} = 0{,}8885$. Point d'ébullition corrigé, 122°,44.

Butyrate de propyle. — Obtenu par l'action de l'iodure de propyle sur le butyrate d'argent préparé avec l'acide butyrique de fermentation présentant un point d'ébullition de 162°,3 (corrigé).

Liquide incolore doué d'une odeur analogue à celle d'autres éthers butyriques, capable de dissoudre un peu

d'eau, mais ne s'y dissolvant que très-difficilement. Densité à + 15° = 0,8789. Point d'ébullition corrigé, 143°,42.

Iodure de propyle. — On l'a préparé en dirigeant du gaz iodhydrique dans de l'alcool propylique normal. Liquide incolore mobile, fortement réfringent, doué d'une odeur analogue à celle de l'iodure d'éthyle. Est capable de dissoudre une petite quantité d'eau que l'acide phosphorique anhydre lui enlève complétement. Densité à + 16° = 1,7610. Point d'ébullition corrigé, 102°,2.

Lorsqu'on chauffe l'iodure de propyle pendant vingt-quatre heures à 100 degrés, avec 6 fois son volume d'eau, il s'en dissout 36 pour 100 avec formation d'acide iodhydrique et d'alcool propylique normal. L'action de l'oxyde d'argent ou de l'oxyde de mercure sur une solution d'iodure de propyle dans l'acide acétique glacial donne naissance à une petite quantité de gaz propylène, à l'oxyde de propyle (éther propylique), à de l'acétate de propyle et à de l'alcool propylique. L'éther propylique normal ainsi obtenu est un liquide léger doué d'une odeur éthérée franche et passe à la distillation entre 82 et 86 degrés.

L'action du chlorure d'iode sur l'iodure de propyle est énergique et donne naissance à de l'iode et à du chlorure de propyle. Le protochlorure d'iode employé avait été obtenu en fondant le trichlorure avec de l'iode

$$ICl^3 + I^2 = 3ICl.$$

C'est un liquide brun rouge qui se prend à une basse température, en gros cristaux prismatiques d'un brun rouge, fusibles à + 17°.

Chlorure de propyle. — On l'a obtenu en chauffant dans des tubes de verre, à 130 degrés, l'iodure de propyle de fermentation avec deux fois son poids de sublimé corrosif. Liquide incolore très-mobile, d'une odeur agréable, très-volatil. Densité à + 19° = 0,8959. Point d'ébullition corrigé 46°,44.

Bromure de propyle. — On l'a préparé par l'action de l'acide bromhydrique sur l'alcool propylique, obtenu par l'action de la potasse sur l'acétate de propyle provenant de l'alcool de fermentation. On a chauffé un volume de ce dernier avec 400 litres d'acide bromhydrique fumant pendant quatre heures de 120 à 130 degrés.

Liquide incolore, très-mobile. Densité à $+16^{\circ}=1,3577$. Point d'ébullition corrigé, $70^{\circ},82$.

Bromure de propyle bromé. — On chauffe dans des tubes fermés, de 130 à 140 degrés, un mélange de bromure de propyle (5 grammes) et de brome ($6^{gr},5$). Le produit est traité par l'eau, lavé à la potasse, puis à l'eau, déshydraté par l'acide phosphorique anhydre, puis soumis à la distillation fractionnée. Le produit principal passe entre 139 et 140 degrés. Il possède la composition et les propriétés du bromure de propylène (1) $C^3H^6Br^2$. Point d'ébullition corrigé, $141^{\circ},61$. Densité à $+17^{\circ}=1,9463$.

Traité par le zinc et l'acide acétique, il dégage du gaz propylène, avec une réaction énergique. Chauffé à 200 degrés avec 6 fois son volume d'eau, il donne du propylène bromé, de l'acide bromhydrique et une certaine quantité d'acétone.

Transformation de l'alcool propylique normal en alcool isopropylique.

L'auteur décrit dans cette partie de son travail plusieurs méthodes propres à transformer l'alcool propylique normal en alcool isopropylique, par diverses transformations permettant de passer de l'un à l'autre.

La première méthode qu'il décrit consiste à décomposer le nitrite de propylamine. On fait bouillir et l'on réduit

(1) Nous devons rappeler que M. Schorlemmer a obtenu du chlorure de propyle et du chlorure de propylène en traitant l'hydrure de propyle (propane) par le chlore. (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 441.) A.-W.

à siccité une solution de ce nitrite, préparé par l'action du chlorhydrate de propylamine sur le nitrite d'argent. Le nitrite de propylamine se décompose, dans ce cas, en alcool isopropylique, azote et eau :

$$\underbrace{(CH^3-CH^2-CH^2)H^3Az.AzO^2}_{\text{Nitrite de propylamine.}} = H^2O + \underbrace{CH^3-CH.OH-CH^3}_{\text{Alcool isopropylique.}} + Az^2.$$

Indépendamment de l'alcool isopropylique, il se forme dans cette réaction une certaine quantité d'une substance azotée, la nitrosodipropylamine $C^6H^{14}Az^2O$. Elle prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2C^3H^{10}Az^2O^2}_{\text{Nitrite de propylamine.}} - Az^2 - 3H^2O = \underbrace{C^6H^{14}Az^2O}_{\text{Nitrosopropylamine.}}.$$

Dans trois expériences, avec 14 grammes de chlorhydrate, on avait obtenu une quantité de nitrite qui a fourni 4 grammes d'alcool isopropylique brut et $1^{gr},5$ de nitrosopropylamine — $4^{gr},3$ d'alcool et $1^{gr},1$ de nitrosopropylamine — $3^{gr},7$ d'alcool et $0^{gr},9$ de nitrosopropylamine.

La propylamine qui a servi à ces expériences avait été préparée par l'action de la potasse sur le cyanate de propyle, obtenu lui-même par l'action de l'iodure de propyle sur le cyanate d'argent. La propylamine pure présente à 20 degrés une densité égale à 0,7186. Elle bout à 49 degrés (corrigé).

Quant à l'alcool isopropylique, obtenu par la transformation de la propylamine, il bout à 82°,85 (corrigé) et présente à + 16 degrés la densité 0,7856.

L'iodure d'isopropyle préparé avec cet alcool présentait le point d'ébullition corrigé de 89°,5 et la densité de 1,7109 à 15 degrés.

Un second procédé, propre à transformer l'alcool propylique normal en alcool isopropylique, consiste à soumettre

à diverses actions le bromure ou le chlorure de propylène, lesquels sont, comme on l'a vu plus haut, des dérivés directs du bromure ou du chlorure de propyle normal.

1° Le bromure de propylène dissous dans 4 fois son volume d'acide acétique glacial et $\frac{1}{2}$ volume d'eau, puis soumis à l'action de la grenaille de zinc, dégage du propylène, lequel peut être transformé en iodure d'isopropyle au moyen de l'acide iodhydrique.

2° Lorsqu'on chauffe pendant quatre-vingt-seize à cent heures à 150 degrés 1 volume de bromure de propylène avec 4 volumes d'acide iodhydrique concentré, ce bromure se convertit en grande partie en bromure d'isopropyle.

3° Chauffé avec 5 fois son volume d'eau pendant six heures de 170 à 180 degrés, le bromure de propylène se dissout complétement et se convertit en acétone.

$$\underbrace{CH^3-CHBr-CH^2Br}_{\text{Bromure de propylène.}} + H^2O = \underbrace{CH^3-CO-CH^3}_{\text{Acétone.}} + 2HBr.$$

Si, dans cette réaction, le bromure de propylène échangeait deux atomes de brome contre deux groupes hydroxyle OH, il se formerait du propylglycol. L'échange du brome contre de l'oxygène donnerait le corps $CH^3-CH\overset{\diagdown O \diagup}{}-CH^2$, qui est de l'oxyde de propylène. Au lieu de ce corps, il se forme de l'acétone $CH^3-CO-CH^3$, par suite du déplacement d'un atome d'hydrogène pendant la réaction même. L'acétone peut être convertie facilement en alcool isopropylique, par addition de deux atomes d'hydrogène (Friedel).

4° L'auteur a constaté que le propylène bromé lui-même donne de l'acétone, lorsqu'on le chauffe pendant trente heures de 180 à 200 degrés avec de l'eau :

$$\underbrace{CH^3-CHBr=CH^2}_{\text{Propylène bromé.}} + H^2O = \underbrace{CH^3-CO-CH^3}_{\text{Acétone.}} + HBr.$$

5° Il a soumis le chlorure de propylène aux mêmes

expériences que le bromure. Il a obtenu ce chlorure sous forme d'un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur très-agréable. Point d'ébullition corrigé, 96°,82. Densité à $+ 14° = 1,1656$.

Traité par le zinc et l'acide acétique, le chlorure de propylène ne dégage aucune trace de propylène. Il demeure inaltéré dans cette solution acide.

Par l'action de l'acide iodhydrique il donne du chlorure d'isopropyle.

Chauffé avec 20 fois son volume d'eau, de 210 à 220 degrés, il donne de l'acétone et une certaine quantité d'aldéhyde propylique CH^3-CH^2-CHO.

6° Le méthylchloracétol et le méthylbromacétol se comportent comme leur isomère, le chlorure de propylène et le bromure de propylène, lorsqu'on les chauffe avec de l'acide iodhydrique et avec de l'eau.

Par l'action de l'acide acétique glacial et du zinc, le méthylbromacétol dégage en abondance un gaz qui paraît être de l'hydrure de propyle

$$\underbrace{CH^3-CBr^2-CH^3}_{\text{Méthylbromacétol.}} + 2H^2 = \underbrace{CH^3-CH^2-CH^3}_{\text{Hydrure de propyle.}} + 2HBr.$$

TABLE DES MATIÈRES.

TOME XXVI (4e SÉRIE).

Pages.

Mémoire sur le dédoublement de l'oxyde de carbone sous l'action combinée du fer métallique et des oxydes de ce métal; par M. L. GRUNER 5

Note sur la théorie de l'affinage de la fonte; par M. LE CHATELIER..... 75

Composition et chaleur de combustion des lignites; par MM. A. SCHEURER-KESTNER et CH. MEUNIER..... 80

Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines; par M. DE COPPET. (Troisième Mémoire.). 98

Sur le glycol butylénique, nouveau produit de condensation de l'aldéhyde; par M. A. KÉKULÉ. (Extrait.)..... 121

Sur le pyrène; par M. GRAEBE. (Extrait.)..... 124

Sur le chrysène; par M. C. LIEBERMANN. (Extrait.)..... 129

Faits pour servir à l'histoire de l'indium; par M. BAYER. (Extrait.)..... 133

Sur l'alizarine artificielle; par M. W.-H. PERKIN (Extrait.). 136

Remarques relatives aux observations de M. F. LEBLANC sur la pile à deux liquides; par M. EDM. BECQUEREL... 138

Sur la pyruvine; par M. SCHLAGDENHAUFFEN..... 139

Observations sur la distillation simultanée de plusieurs liquides non miscibles ou sans action dissolvante sensible l'un sur l'autre; par MM. ISIDORE PIERRE et ÉD. PUCHOT. 145

NOTE I. — Faits relatifs à la tension de la vapeur dans l'ébullition de plusieurs liquides superposés..... 163

NOTE II. — Sur la distillation de l'alcool amylique saturé d'eau et de l'eau saturée d'alcool amylique..... 164

NOTE III. — Distillation de l'alcool amylique en présence de l'eau salée..... 166

NOTE IV. — Observations sur certains phénomènes qui se produisent pendant l'ébullition de quelques couples de liquides non miscibles et superposés..... 169

Statique des cultures industrielles (le houblon); par M. A. MÜNTZ..... 172

Pages.

Recherches sur la formation du rouge d'aniline et sur quelques corps isomériques dérivés du toluène; par M. Rosenstiehl 189

REVUE DES TRAVAUX DE PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;
PAR M. BERTIN.

OPTIQUE 255
I. — *Spectres des gaz* 255
Sur l'invariabilité des spectres des gaz simples; par M. Angström 255
Sur les spectres des gaz carbonés; par M. A. Wüllner 258
Réponse aux objections de M. Angström; par M. Wüllner 264
Sur le spectre de l'hydrogène à basse pression; par M. Swan 264
Sur la cause de la discontinuité du spectre des gaz; par M. G. Johnstone Stoney 265
Recherches sur la cause de la discontinuité des spectres gazeux et sur le spectre d'absorption de l'acide chlorochromique anhydre; par MM. Johnstone Stoney et Emerson Reynolds. 266
Observation sur la Note précédente; par M. Soret 269
II. — *Spectroscopie sidérale* 269
Sur le spectre de l'aurore boréale 269
Sur le spectre des éclairs; par M. H. Vogel 274
Observations spectroscopiques de la rotation du Soleil; par M. F. Zöllner 274
Sur un spectroscope enregistreur; par M. W. Huggins 275
Nouvelle méthode pour observer le Soleil au spectroscope; par le P. Secchi 276
III. — *Absorption et fluorescence* 277
Propriétés optiques de la chlorophylle 277
Emploi des lames de gélatine colorée pour montrer l'absorption dans le spectre; par M. Lommel 279
Sur la sensibilité des sels haloïdes d'argent pour la lumière et sur la dépendance entre l'absorption optique et chimique; par M. C. Schultz-Sellack 280
Action de la lumière sur le chlore et le brome; par M. E. Budde. 280
Sur le renversement de la raie du sodium; par MM. Weinhold et Soret 281
Étude sur la coloration du quartz enfumé; par M. A. Forster. 282
Sur la fluorescence négative; par M. E. Lommel 283
IV. — *Réfraction* 286
Sur la réfraction et la dispersion du sélénium; par M. Sirks. 286
Sur la réfraction et la dispersion des sels haloïdes d'argent; par M. Wernicke 287
Sur un sel invisible dans son eau mère; par M. C. Tomlinson. 288

Pages.

Recherches sur la composition des gaz qui se dégagent des fumerolles de la solfatare de Pouzzoles; par M. S. DE LUCA..... 289

Note sur le pouvoir des pointes et la théorie du paratonnerre; par M. E. PUCHOT..... 310

Fait observé au contact de certains liquides de tensions superficielles très-différentes; par M. G. VAN DER MENSBRUGGHE..... 318

Sur un état particulier des molécules de l'étain; par M. FRITZSCHE (*Pl. I*)..... 321

Sur les glycols aromatiques; par M. ÉD. GRIMAUX..... 331

Théorie des aurores polaires; par M. DE LA RIVE..... 355

Sur la fermentation des fruits; par M. J. BOUSSINGAULT.. 362

Sur la sorbite, matière sucrée analogue à la mannite, trouvée dans le jus des baies du sorbier des oiseleurs; par M. J. BOUSSINGAULT..... 376

Note de M. FÉLIX LEBLANC au sujet d'une réclamation récente de M. Ed. Becquerel..... 384

Observations sur les critiques dont le calorimètre à mercure a été l'objet; par M. P.-A. FAVRE..... 385

Sur les lois qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants (*expériences*); par MM. BERTHELOT ET JUNGFLEISCH..... 396

Sur les lois qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants (*théorie*); par M. BERTHELOT..... 408

Recherches sur le phtalyle radical de l'acide phtalique; par M. ÉMILE ADOR..... 417

Sur les phosphines aromatiques; par M. A.-W. HOFMANN. (Extrait.)..... 427

Sur les produits d'oxydation des méthylphosphines et des éthylphosphines; par M. A.-W. HOFMANN. (Extrait.)... 429

Recherches sur l'état des sels dans les dissolutions; par MM. BERTHELOT et L. DE SAINT-MARTIN..... 433

Recherches thermiques sur le soufre; par M. BERTHELOT.. 462

Sur l'oxysulfure de carbone; par M. BERTHELOT..... 470

Sur les chlorures d'acétylène et sur la synthèse du chlorure de Julin; par MM. BERTHELOT et JUNGFLEISCH..... 472

Pages.

Recherches expérimentales sur la durée de l'étincelle électrique; par MM. Félix Lucas et Achille Cazin. (*Pl. II.*) 477

Réponse à la Note de M. Favre sur le calorimètre à mercure; par M. Berthelot..... 529

Étude sur les terres mangeables de la Laponie et de la Perse du sud; par M. C. Schmidt..... 535

Sur la sursaturation des solutions de lactate de calcium et de lactate de zinc; par M. L.-C. de Coppet..... 539

Sur la congélation de l'eau; par M. Boussingault..... 544

Des phénomènes physiques qui accompagnent la rupture par la congélation de l'eau des projectiles creux de divers calibres; par MM. Ch. Martins et G. Changel..... 548

Synthèse du carbazol; par M. Graebe. (Extrait.)..... 560

Transformation de l'essence de térébenthine en cymène; par M. A. Oppenheim. (Extrait.)..... 562

Sur la préparation des alcools gras en partant des premiers termes de la série; par M. E. Linnemann. (Extrait.).. 564

Table des Matières du tome XXVI (4e série)..... 573

PLANCHES.

Pl. I. — Sur un état particulier des molécules de l'étain.

Pl. II. — Recherches expérimentales sur la durée de l'étincelle électrique.

ERRATA. — (Tome XXV.)

Page 341, ligne 3, en remontant, *au lieu de* t. XIII, *lisez* t. XVIII.
» 352, » 2, en remontant, *au lieu de* équation, *lisez* équations.
» 365, » 22, *au lieu de* y, x, z, *lisez* x, y, z.
» 369, » 37, *au lieu de* uns, *lisez* unes.
» 373, » 5, en remontant, *au lieu de* dextrogires, lévogires, *lisez* dextrogyres, lévogyres.
» 375, » 22, *au lieu de* revient, *lisez* renvoie.
» 376, » 15, *au lieu de* que la nécessité, *lisez* que, vu la nécessité.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VINGT-SIXIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
quai des Augustins, 55.

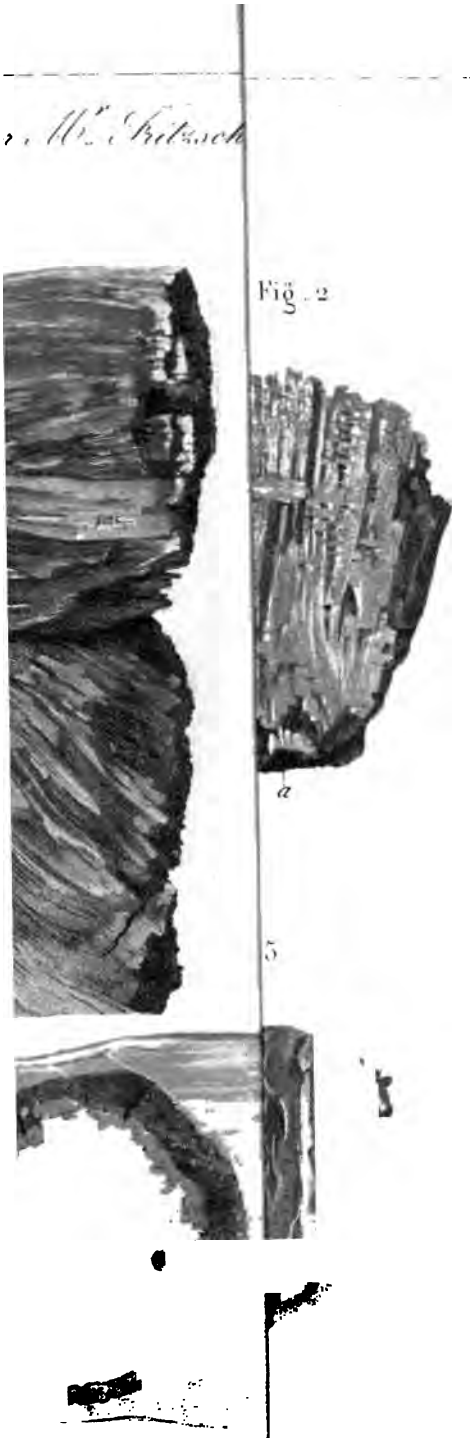


Fig. 2
a
5

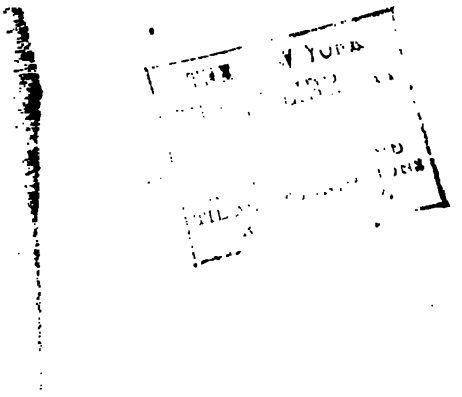


Fig. 4.

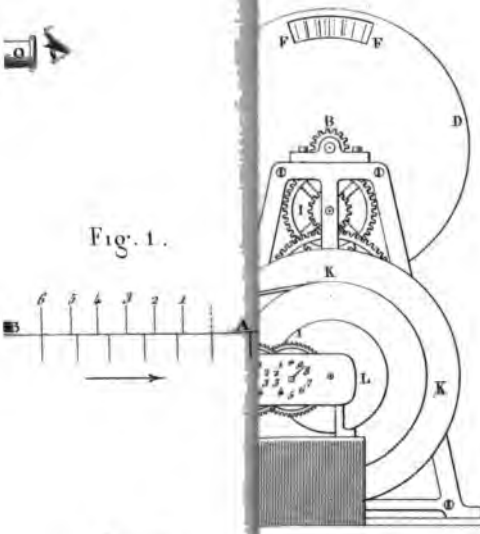


Fig. 1.

Fig. 2.

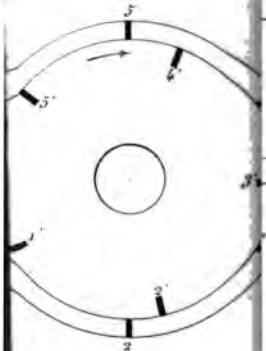
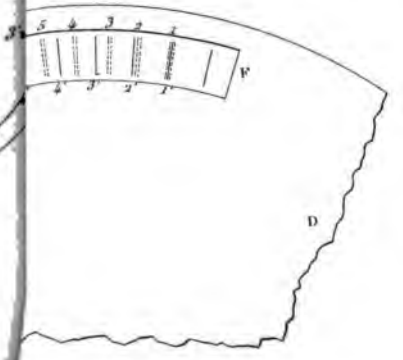


Fig. 5.



Dulos sc

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS
R L